

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 0 日
Date of Application:

願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 7 3 3 3
Application Number:

(T. 10/C): [J P 2 0 0 3 - 0 7 7 3 3 3]

願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

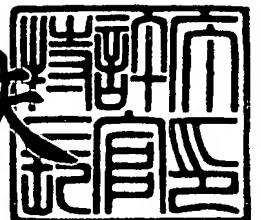
BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 4 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 2 9 4 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 0302148

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/147
G03G 5/06

【発明の名称】 電子写真感光体、それを用いた画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 鈴木 哲郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 生野 弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 田村 宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 永井 一清

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 李 洪国

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100105681

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 039653

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、それを用いた画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、該架橋型電荷輸送層の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 前記架橋型電荷輸送層の膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $8\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 前記表面層に用いられる電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーの官能基が、アクリロイルオキシ基及び／又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーにおける官能基数に対する分子量の割合（分子量／官能基数）が、250 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

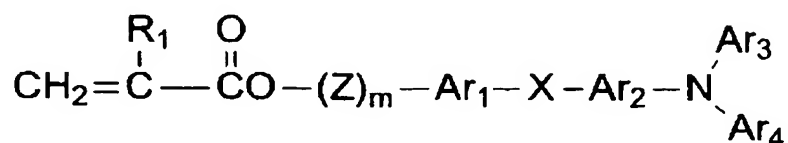
【請求項 6】 前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の官能基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記最架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の電荷輸送構造が、トリアリールアミン構造であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式 (1) 又は (2) の一種以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の電子写真感光体。

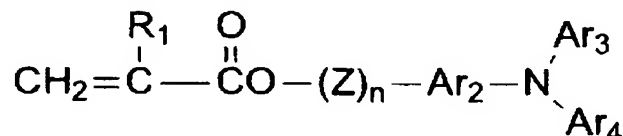
【化 1】

一般式 (1)



【化 2】

一般式 (2)



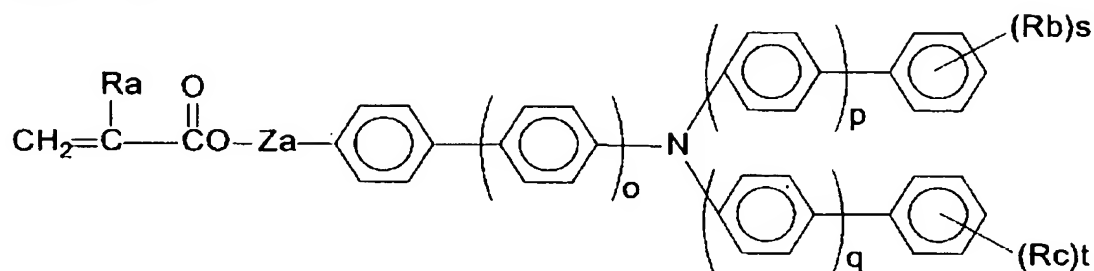
(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい) を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。 Z は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。 m 、 n は 0 ～ 3 の整数を表わす。)

【請求項 9】 前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造

を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式（３）の一種以上であることを特徴とする請求項１乃至８のいずれかに記載の電子写真感光体。

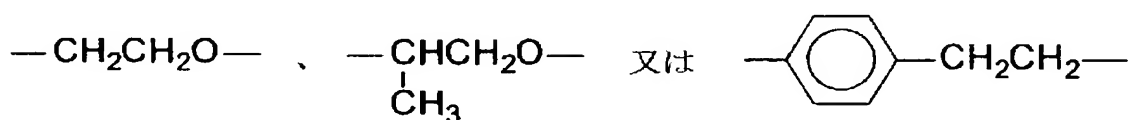
【化３】

一般式（３）



（式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ０又は１の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数１～６のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は０～３の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【化４】



を表わす。）

【請求項１０】 前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合が、架橋型電荷輸送層全量に対し３０～７０重量％であることを特徴とする請求項１乃至９のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項１１】 前記架橋型電荷輸送層に用いられる１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の成分割合が、架橋型電荷輸送層全量に対し３０～７０重量％であることを特徴とする請求項１乃至１０のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項１２】 前記電荷輸送層が高分子電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項１乃至１１のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項１３】 前記高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン構造を主鎖

又は側鎖に有するポリカーボネートであることを特徴とする請求項 12 に記載の電子写真感光体。

【請求項 14】 前記架橋型電荷輸送層の硬化手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行なうことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】 請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の電子写真感光体を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段および除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手段を有するものであって、画像形成装置本体に着脱可能としたことを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐摩耗性、耐傷性が高く、クラックや膜剥がれが発生し難い、且つ電気的特性が良好な感光層を用いることにより、高耐久性を有し、かつ長期間にわたり高画質化を実現した電子写真感光体に関する。また、それらの長寿命、高性能感光体を使用した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、有機感光体（OPC）は良好な性能、様々な利点から、無機感光体に換わり複写機、ファクシミリ、レーザープリンタ及びこれらの複合機に多く用いられている。この理由としては、例えば①光吸収波長域の広さ及び吸収量の大きさ等の光学特性、②高感度、安定な帯電特性等の電気的特性、③材料の選択範囲の広さ、④製造の容易さ、⑤低コスト、⑥無毒性、等が挙げられる。

一方、最近画像形成装置の小型化から感光体の小径化が進み、機械の高速化やメンテナンスフリーの動きも加わり感光体の高耐久化が切望されるようになってきた。この観点からみると、有機感光体は、架橋型電荷輸送層が低分子電荷輸送物質と不活性高分子を主成分としているため一般に柔らかく、電子写真プロセスにおいて繰り返し使用された場合、現像システムやクリーニングシステムによる機械的な負荷により摩耗が発生しやすいという欠点を有している。加えて高画質化の要求からトナー粒子の小粒径化に伴いクリーニング性を挙げる目的でクリーニングブレードのゴム硬度の上昇と当接圧力の上昇が余儀なくされ、このことも感光体の摩耗を促進する要因となっている。このような感光体の摩耗は、感度の劣化、帯電性の低下などの電気的特性を劣化させ、画像濃度低下、地肌汚れ等の異常画像の原因となる。また摩耗が局所的に発生した傷は、クリーニング不良によるスジ状汚れ画像をもたらす。現状では感光体の寿命はこの摩耗や傷が律速となり、交換に至っている。

【 0 0 0 3 】

したがって、有機感光体の高耐久化においては前述の摩耗量を低減することが不可欠であり、これが当分野でもっとも解決が迫られている課題である。

感光層の耐摩耗性を改良する技術としては、①架橋型電荷輸送層に硬化性バインダーを用いたもの（例えば、特許文献 1 参照。）、②高分子型電荷輸送物質を用いたもの（例えば、特許文献 2 参照。）、③架橋型電荷輸送層に無機フィラーを分散させたもの（例えば、特許文献 3 参照。）等が挙げられる。これらの技術の内、①の硬化性バインダーを用いたものは、電荷輸送物質との相溶性が悪いためや重合開始剤、未反応残基などの不純物により残留電位が上昇し画像濃度低下が発生し易い傾向がある。また、②の高分子型電荷輸送物質を用いたものは、ある程度の耐摩耗性向上が可能であるものの、有機感光体に求められている耐久性を十二分に満足させるまでには至っていない。また、高分子型電荷輸送物質は材料の重合、精製が難しく高純度なものが得にくいため材料間の電気的特性が安定しにくい。更に塗工液が高粘度となる等の製造上の問題を起こす場合もある。③の無機フィラーを分散させたものは、通常の高分子型電荷輸送物質を不活性高分子に分散させた感光体に比べ高い耐摩耗性が発揮されるが、無機フィラー表面に存

在する電荷トラップにより残留電位が上昇し、画像濃度低下が発生し易い傾向にある。また、感光体表面の無機フィラーとバインダー樹脂の凹凸が大きい場合には、クリーニング不良が発生し、トナーフィルミングや画像流れの原因となることがある。これら①、②、③の技術では、有機感光体に求められる電氣的な耐久性、機械的な耐久性をも含めた総合的な耐久性を十二分に満足するには至っていない。

更に、①の耐摩耗性と耐傷性を改良するために多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させた感光体も知られている（特許文献4参照）。しかし、この感光体においては、感光層上に設けた保護層にこの多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させる旨の記載があるものの、この保護層においては電荷輸送物質を含有せしめてもよいことが記載されているのみで具体的な記載はなく、しかも、単に架橋型電荷輸送層に低分子の電荷輸送物を含有させた場合には、上記硬化物との相溶性の問題があり、これにより、低分子電荷輸送物質の析出、白濁現象が起こり、露光部電位の上昇により画像濃度が低下するばかりでなく機械強度も低下してしまうことがあった。

さらに、この感光体は、具体的には高分子バインダーを含有した状態でモノマーを反応させるため、3次元網目構造が十分に進行せず、架橋結合密度が希薄となるため飛躍的な耐摩耗性を発揮できるまでには至っていない。

【0004】

これらに換わる感光層の耐摩耗技術として、炭素－炭素二重結合を有するモノマーと、炭素－炭素二重結合を有する電荷輸送材及びバインダー樹脂からなる塗工液を用いて形成した電荷輸送層を設けることが知られており、いる（例えば、特許文献5参照。）。このバインダー樹脂は電荷発生層と硬化型電荷輸送層の接着性を向上させ、さらに厚膜硬化時の膜の内部応力を緩和させる役割を果たしていると考えられ、炭素－炭素二重結合を有し、上記電荷輸送剤に対して反応性を有するものと、上記二重結合を有せず反応性を有しないものに大別される。この感光体は耐摩耗性と良好な電氣的特性を両立しており注目されるが、バインダー樹脂として反応性を有しないものを使用した場合においては、バインダー樹脂と、上記モノマーと電荷輸送剤との反応により生成した硬化物との相溶性が悪く、

架橋型電荷輸送層中で層分離が生じ、傷やトナー中の外添剤及び紙粉の固着の原因となることがある。また、上記したように、3次元網目構造が十分に進行せず、架橋結合密度が希薄となるため飛躍的な耐摩耗性を発揮できるまでには至っていない。加えて、この感光体において使用される上記モノマーとして具体的に記載されているものは2官能性のものであり、これらの点で耐摩耗性の点では未だ満足するには至らなかった。また、反応性を有するバインダーを使用した場合においても、硬化物の分子量は増大するものの分子間架橋結合数は少なく、上記電荷輸送物質の結合量と架橋密度との両立は難しく、電気特性及び耐摩耗性も充分とはいえないものであった。

【0 0 0 5】

また、同一分子内に二つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を硬化した化合物を含有する感光層も知られている（例えば、特許文献6参照。）

しかし、この感光層は架橋結合密度を高められるため高い硬度を有するが、嵩高い正孔輸送性化合物が二つ以上の連鎖重合性官能基を有するため硬化物中に歪みが発生し内部応力が高くなり、架橋表面層が長期間の使用においてクラックや剥がれが発生しやすい場合がある。

これら従来技術における電荷輸送性構造を化学結合させた架橋感光層を有する感光体においても、現状では十分な総合特性を有しているとは言えない。

【0 0 0 6】

【特許文献1】

特開昭56-48637号公報

【特許文献2】

特開昭64-1728号公報

【特許文献3】

特開平4-281461号公報

【特許文献4】

特許第3262488号公報

【特許文献5】

特許第 3 1 9 4 3 9 2 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 0 - 6 6 4 2 5 号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、耐摩耗性、耐傷性が高く、且つ電気的特性が良好であるほか、特に感光層にクラックや膜剥がれが生じにくく、高耐久性、高性能な電子写真感光体を提供することである。また、それらの高耐久性、高性能感光体を使用し、長期間にわたり高画質化を実現した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することである。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、該架橋型電荷輸送層の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下にすることにより、前記目的が達成できることを発見して本発明を成すに至った。

【0 0 0 9】

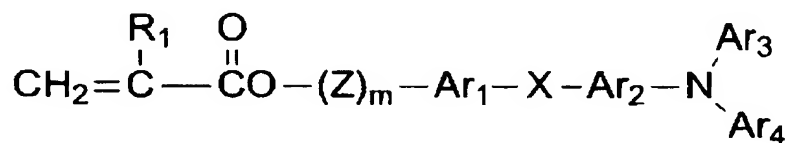
すなわち、上記課題は、本発明の（１）「導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、該架橋型電荷輸送層の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体」、（２）「前記架橋型電荷輸送層の膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $8\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記第（１）項に記載の電子写真感光体」、（３）「前記架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性であることを特徴とする前記第（１）項又は第（２）項に記載の電子写真感光体

」、(4)「前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの官能基が、アクリロイルオキシ基及び／又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項に記載の電子写真感光体」、(5)「前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーにおける官能基数に対する分子量の割合(分子量／官能基数)が、250以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の電子写真感光体」、(6)「前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の官能基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の電子写真感光体」、(7)「前記最架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の電荷輸送構造が、トリアリールアミン構造であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の電子写真感光体」、(8)「前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式(1)又は(2)の一種以上であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載の電子写真感光体；

【0010】

【化5】

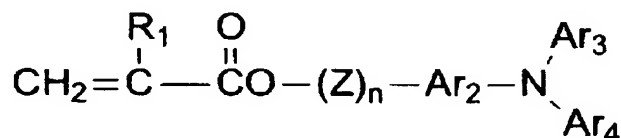
一般式(1)



【0011】

【化6】

一般式(2)

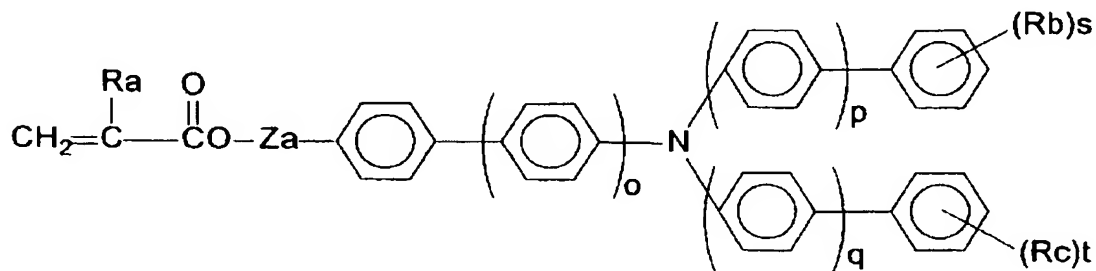


(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-COOR_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは $CONR_8R_9$ (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい) を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。 Z は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。 m 、 n は 0～3 の整数を表わす。)」、(9) 「前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式 (3) の一種以上であることを特徴とする前記第 (1) 項乃至第 (8) 項のいずれかに記載の電子写真感光体；

【0012】

【化 7】

一般式 (3)

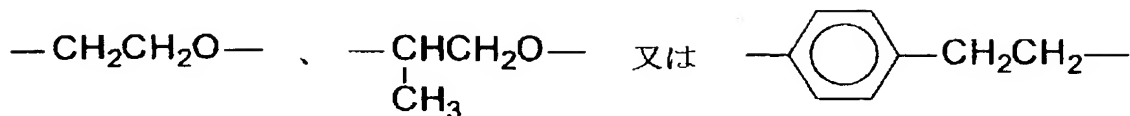


(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ 0 又は 1 の整数、 R_a は水素原子、メチル基を表わし、 R_b 、 R_c は水素原子以外の置換基で炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、複数の場合は異なってもよい。 s 、 t は 0～3 の整数を表わす。 Z_a は単結合

、メチレン基、エチレン基；

【0013】

【化8】



を表わす。）」、(10)「前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合が、架橋型電荷輸送層全層に対し30～70重量%であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載の電子写真感光体」、(11)「前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の成分割合が、架橋型電荷輸送層全層に対し30～70重量%であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項のいずれかに記載の電子写真感光体」、(12)「前記電荷輸送層が高分子電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(11)項のいずれかに記載の電子写真感光体」、(13)「前記高分子電荷輸送物質がトリアリアルアミン構造を主鎖又は側鎖に有するポリカーボネートであることを特徴とする前記第(12)項に記載の電子写真」、(14)「前記架橋型電荷輸送層の硬化手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(13)項のいずれかに記載の電子写真感光体」により解決される。

【0014】

また、上記課題は、本発明の(15)「前記第(1)項乃至第(14)項のいずれかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行なうことを特徴とする画像形成方法」により解決される。

【0015】

また、上記課題は、本発明の(16)「前記第(1)項乃至第(14)項のいずれかに記載の電子写真感光体を有することを特徴とする画像形成装置」により解決される。

また、上記課題は、本発明の(17)「前記第(1)項乃至第(14)項のい

ずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段および除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手段を有するものであって、画像形成装置本体に着脱可能としたことを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ」により解決される。

【0 0 1 6】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、該架橋型電荷輸送層の膜厚が1 μ m以上、10 μ m以下、さらに好ましくは2 μ m以上、8 μ m以下にすることにより、耐摩耗性、耐傷性が高く、且つ電気的特性が良好であるほか、特にクラックや膜剥がれが生じにくい感光体が達成されるものである。また、該架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性である場合、さらに良好な特性が得られ感光体の長寿命化が達成される。

【0 0 1 7】

この理由としては以下の要因が挙げられる。

電子写真感光体は帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段の一連のプロセスが繰り返される環境で使用され、この過程で感光体が摩耗したり傷が発生することにより、画像劣化を引き起こし寿命となる。この摩耗、傷をもたらす要因としては、①帯電、除電時の放電による感光体表面組成物の分解及び酸化性ガスによる化学的劣化、②現像時におけるキャリア付着、③転写時における紙との摩擦、④クリーニング時におけるクリーニングブラシ、クリーニングブレード及び介在するトナーや付着キャリアとの摩擦などが挙げられる。これらのハザードに強い感光体を設計するためには、表面層を高硬度、高弾性で且つ均一にすることが重要で、膜構造からは緻密で且つ均質な3次元網目構造を形成する方法が有望である。本発明の表面にあたる架橋電荷輸送層は、3官能以上のラジカル重合性モノマーを硬化した架橋構造有するため3次元の網目構造が発達し、架橋密度が非常に高い高硬度、且つ高弾性表面層が得られ、高い耐摩耗性、

耐傷性が達成される。この様に感光体表面の架橋密度すなわち単位体積あたりの架橋結合数を増加させることが重要であるが、硬化反応において瞬時に多数の結合を形成させるため体積収縮による内部応力が発生する。この内部応力は架橋層の膜厚が厚くなるほど増加するため電荷輸送層全層を硬化させると、クラックや膜剥がれが発生しやすくなる。この現象は初期的に現れなくても、電子写真プロセス上で繰り返し使用され帯電、現像、転写、クリーニングのハザード及び熱変動の影響を受けることにより、経時で発生しやすくなることもある。この問題を解決する方法としては、①架橋層及び架橋構造に高分子成分を導入する、②1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーを多量に用いる、③柔軟性基を有する多官能モノマーを用いる、などの硬化樹脂層を柔らかくする方向性が挙げられるが、いずれも架橋層の架橋密度が希薄となり、飛躍的な耐摩耗性が達成されない。これに対し、本発明の感光体は、電荷輸送層上に3次元の網目構造が発達した架橋密度の高い架橋型電荷輸送層を $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下の膜厚で設けることで、上記のクラックや膜剥がれが発生せず、且つ非常に高い耐摩耗性が達成される。かかる架橋型電荷輸送層の膜厚を $2\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下の膜厚にすることにより、さらに上記問題に対する余裕度が向上することに加え、更なる耐摩耗性向上に繋がる高架橋密度化の材料選択が可能となる。本発明の感光体がクラックや膜剥がれを抑制できる理由としては、架橋型電荷輸送層を薄膜化できるため内部応力が大きくならないこと、下層に電荷輸送層を有するため表面の架橋型電荷輸送層の内部応力を緩和できることなどによる。このため架橋型電荷輸送層に高分子材料を多量に含有させる必要がなく、この時生ずる、高分子材料とラジカル重合性組成物（ラジカル重合性モノマーや電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物）の反応より生じた硬化物との不相溶が原因の傷やトナーフィルミングも起こりにくい。さらに、電荷輸送層全層にわたる厚膜を光エネルギー照射により硬化する場合、電荷輸送性構造による吸収から内部への光透過が制限され、硬化反応が十分に進行しない現象が起こることがある。本発明の架橋型電荷輸送層においては、 $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜から内部まで均一に硬化反応が進行し、表面と同様に内部でも高い耐摩耗性が維持される。また、本発明の最表面層の形成においては、上記3官能性ラジカル重合性モノマーに加え、さらに1官能の電荷輸送

性構造を有するラジカル重合性化合物を含有しており、これが上記 3 官能以上のラジカル重合性モノマー硬化時に架橋結合中に取り込まれる。これに対し、官能基を有しない低分子電荷輸送物質を架橋表面層中に含有させた場合、その相溶性の低さから低分子電荷輸送物質の析出や白濁現象が起こり、架橋表面層の機械的強度も低下する。一方、2 官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定され架橋密度はより高まるが、電荷輸送性構造が非常に嵩高いため硬化樹脂構造の歪みが非常に大きくなり、架橋型電荷輸送層の内部応力が高まる原因となる。

【0018】

更に、本発明の感光体は良好な電気的特性を有し、このため長期間にわたり高画質化が実現される。これは架橋型電荷輸送層の構成材料として 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を用い、架橋結合間にペンダント状に固定化したことに起因する。上記のように官能基を有しない電荷輸送物質は析出、白濁現象が起こり、感度の低下、残留電位の上昇等繰り返し使用における電気的特性の劣化が著しい。2 官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定されるため、電荷輸送時の中間体構造（カチオンラジカル）が安定して保てず、電荷のトラップによる感度の低下、残留電位の上昇が起こりやすい。これらの電気的特性の劣化は、画像濃度低下、文字の細り等の画像として現れる。さらに、本発明の感光体においては、下層の電荷輸送層として従来感光体の電荷トラップの少ない高移動度な設計が適応可能で、架橋電荷輸送層の電気的副作用を最小限に抑えることができる。

【0019】

更に、本発明の上記架橋型電荷輸送層形成において、架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性にしたものは、特にその飛躍的な耐摩耗性を有している。本発明の架橋型電荷輸送層は電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、層全体としては 3 次元の網目構造が発達し高い架橋密度を有するが、上記成分以外の含有物（例えば、1 または 2 官能モノマー、高分子バインダー、酸化防止剤、レベリング剤、可塑剤などの添加剤及び下層からの溶解混入

成分)や硬化条件により、局部的に架橋密度が希薄になったり、高密度に架橋した微小な硬化物の集合体として形成されることがある。このような架橋型電荷輸送層は、硬化物間の結合力は弱く有機溶剤に対し溶解性を示し、且つ電子写真プロセス中で繰り返し使用されるなかで、局部的な摩耗や微小な硬化物単位での脱離が発生しやすくなる。本発明のように架橋型電荷輸送層を有機溶剤に対し不溶性にしたものは、本来の3次元の網目構造が発達し高い架橋度を有することに加え、連鎖反応が広い範囲で進行し硬化物が高分子量化しているため、飛躍的な耐摩耗性が達成される。

【0020】

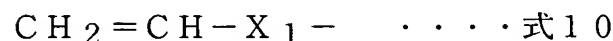
次に、本発明の架橋型電荷輸送層塗布液の構成材料について説明する。

本発明に用いられる電荷輸送性を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しておらず、且つラジカル重合性官能基を3個以上有するモノマーを指す。このラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素2重結合を有し、ラジカル重合可能な基であれば何れでもよい。

これらラジカル重合性官能基としては、例えば、下記に示す1-置換エチレン官能基、1, 1-置換エチレン官能基等が挙げられる。

①1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。

【数1】

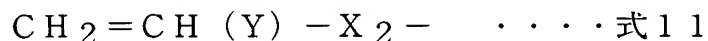


(ただし、式中、 X_1 は、置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}_{10})-$ 基(R_{10} は、水素、メチル基、エチル基等のアルキル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表わす。)、または $-\text{S}-$ 基を表わす。)

これらの置換基を具体的に例示すると、ビニル基、スチリル基、2-メチルー1,3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基等が挙げられる。

② 1,1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。

【数2】



(ただし、式中、Yは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基あるいはエトキシ基等のアルコキシ基、 $-\text{COOR}_{11}$ 基(R_{11} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、または $-\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ (R_{12} および R_{13} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基、ナフチルメチル基、あるいはフェネチル基等のアラルキル基、または置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表わし、互いに同一または異なってもよい。)、また、 X_2 は上記式10の X_1 と同一の置換基及び単結合、アルキレン基を表わす。ただし、Y、 X_2 の少なくとも何れか一方がオキシカルボニル基、シアノ基、アルケニレン基、及び芳香族環である。)

これらの置換基を具体的に例示すると、 α -塩化アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、 α -シアノエチレン基、 α -シアノアクリロイルオキシ基、 α -シアノフェニレン基、メタクリロイルアミノ基等が挙げられる。

なお、これら X_1 、 X_2 、Yについての置換基にさらに置換される置換基としては、例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

これらのラジカル重合性官能基の中では、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用であり、3個以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物は、例えば水酸基がその分子中に3個以上ある化合物とアクリル酸（塩）、アクリル酸ハライド、アクリル酸エステルを用い、エステル反応あるいはエステル交換反応させることにより得ることができる。また、3個以上のメタクリロイルオキシ基を有する化合物も同様にして得ることができる。また、ラジカル重合性官能基を3個以上有する単量体中のラジカル重合性官能基は、同一でも異なっても良い。

【0021】

電荷輸送性構造を有しない3官能以上の具体的なラジカル重合性モノマーとしては、以下のものが例示されるが、これらの化合物に限定されるものではない。

すなわち、本発明において使用する上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、トリメチロールプロパントリメタクリレート、HPA変性トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、HPA変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PETTA）、グリセロールトリアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、PO変性グリセロールトリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパンテトラアクリレート（DTMPTA）、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、2, 2, 5, 5, -テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレートなどが挙げられ、これらは、単独又は2種類以上を

併用しても差し支えない。

【0022】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとしては、架橋型電荷輸送層中に緻密な架橋結合を形成するために、該モノマー中の官能基数に対する分子量の割合（分子量／官能基数）は250以下が望ましい。また、この割合が250より大きい場合、架橋型電荷輸送層は柔らかく耐摩耗性が幾分低下するため、上記例示したモノマー等中、HPA、EO、PO等の変性基を有するモノマーにおいては、極端に長い変性基を有するものを単独で使用することは好ましくはない。また、架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合は、架橋型電荷輸送層全量に対し20～80重量%、好ましくは30～70重量%であり、実質的には、塗工液固形分中の3官能以上のラジカル重合反応性モノマーの割合に依存する。モノマー成分が20重量%未満では架橋型電荷輸送層の3次元架橋結合密度が少なく、従来の熱可塑性バインダー樹脂を用いた場合に比べ飛躍的な耐摩耗性向上が達成されない。また、80重量%を超えると電荷輸送性化合物の含有量が低下し、電気的特性の劣化が生じる。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の架橋型電荷輸送層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30～70重量%の範囲が最も好ましい。

【0023】

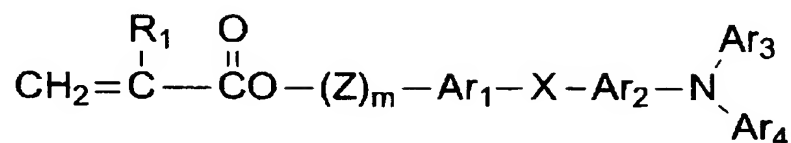
本発明の架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つ1個のラジカル重合性官能基を有する化合物を指す。このラジカル重合性官能基としては、上記式10又は式11で示される官能基が挙げられる。さらに具体的には、先のラジカル重合性モノマーで示したものが挙げられ、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用である。また、電荷輸送性構造としてはトリアリールアミン構造が効果が高く、中でも下記一般式(1)又は

(2) の構造で示される化合物を用いた場合、感度、残留電位等の電気的特性が良好に持続される。

【0024】

【化9】

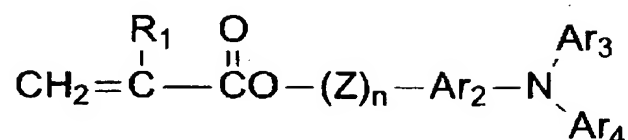
一般式 (1)



【0025】

【化10】

一般式 (2)



(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい) を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。 Z は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。 m 、 n は 0～3 の整数を表わす。)

【0026】

以下に、一般式（１）、（２）の具体例を示す。

前記一般式（１）、（２）において、 R_1 の置換基中、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等がそれぞれ挙げられ、これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等により置換されていても良い。

R_1 の置換基のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

置換もしくは未置換の Ar_3 、 Ar_4 はアリール基であり、アリール基としては縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基及び複素環基が挙げられる。

該縮合多環式炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のもの、例えば、ペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、*a*s-インダセニル基、*s*-インダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナфтаセニル基等が挙げられる。

【0027】

該非縮合環式炭化水素基としては、ベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチレンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の1価基、あるいはビフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、及びポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物の1価基、あるいは9,9-ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の1価基が挙げら

れる。

【0028】

複素環基としては、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、及びチアジアゾール等の1価基が挙げられる。

また、前記Ar₃、Ar₄で表わされるアリール基は例えば以下に示すような置換基を有してもよい。

(1) ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等。

(2) アルキル基、好ましくは、C₁～C₁₂とりわけC₁～C₈、さらに好ましくはC₁～C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C₁～C₄のアルキル基もしくはC₁～C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n-ブチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-プロピル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキエチル基、2-エトキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

(3) アルコキシ基(OR₂)であり、R₂は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

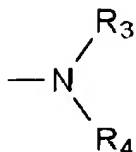
(4) アリールオキシ基であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。

(5) アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基であり、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

(6)

【0029】

【化11】



(式中、 R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子、前記 (2) で定義したアルキル基、またはアリール基を表わす。アリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基が挙げられ、これらは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。 R_3 及び R_4 は共同で環を形成してもよい)

具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N, N-ジフェニルアミノ基、N, N-ジ(トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

(7) メチレンジオキシ基、又はメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基又はアルキレンジチオ基等が挙げられる。

(8) 置換又は無置換のスチリル基、置換又は無置換の β -フェニルスチリル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基等。

【0030】

前記 Ar_1 、 Ar_2 で表わされるアリーレン基としては、前記 Ar_3 、 Ar_4 で表されるアリール基から誘導される2価基である。

【0031】

前記 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 、さらに好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、これらのアルキレン基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基もしくは

はC₁～C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチレン基、エチレン基、n-ブチレン基、i-プロピレン基、t-ブチレン基、s-ブチレン基、n-プロピレン基、トリフルオロメチレン基、2-ヒドロキエチレン基、2-エトキシエチレン基、2-シアノエチレン基、2-メトキシエチレン基、ベンジリデン基、フェニルエチレン基、4-クロロフェニルエチレン基、4-メチルフェニルエチレン基、4-ビフェニルエチレン基等が挙げられる。

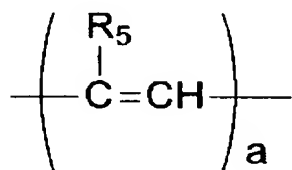
置換もしくは無置換のシクロアルキレン基としては、C₅～C₇の環状アルキレン基であり、これらの環状アルキレン基にはフッ素原子、水酸基、C₁～C₄のアルキル基、C₁～C₄のアルコキシ基を有していても良い。具体的にはシクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基、3,3-ジメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールを表わし、アルキレンエーテル基アルキレン基はヒドロキシル基、メチル基、エチル基等の置換基を有してもよい。

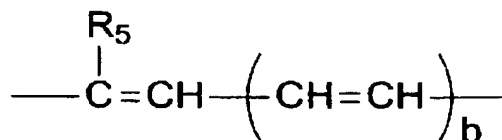
ビニレン基は、

【0032】

【化12】



または



で表わされ、

R₅は水素、アルキル基（前記（2）で定義されるアルキル基と同じ）、アリ

ール基（前記 Ar_3 、 Ar_4 で表わされるアリール基と同じ）、 a は 1 または 2、 b は 1～3 を表わす。

【0033】

前記 Z は置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。

置換もしくは未置換のアルキレン基としては、前記 X のアルキレン基と同様なものが挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、前記 X のアルキレンエーテル基が挙げられる。

アルキレンオキシカルボニル基としては、カプロラクトン変性基が挙げられる。

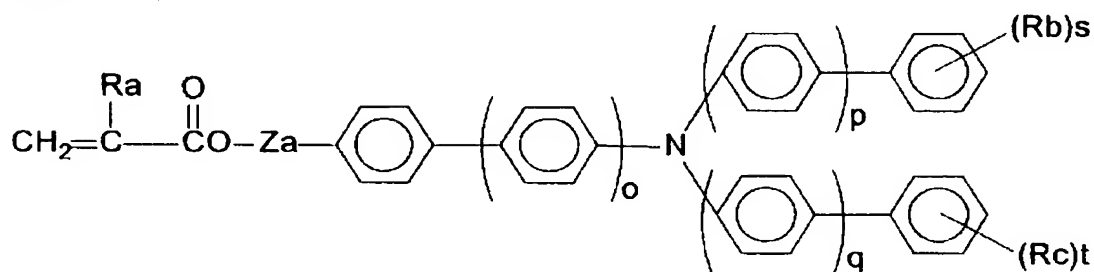
【0034】

また、本発明の 1 官能の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物として更に好ましくは、下記一般式（3）の構造の化合物が挙げられる。

【0035】

【化 13】

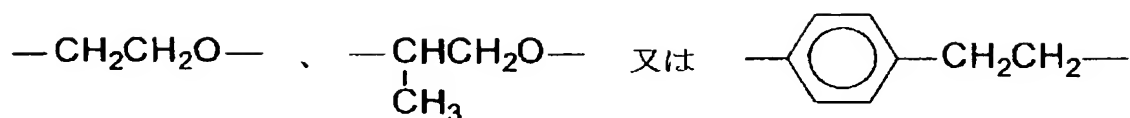
一般式（3）



（式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ 0 又は 1 の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は 0～3 の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【0036】

【化14】



を表わす。)

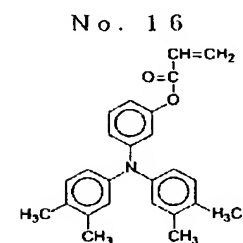
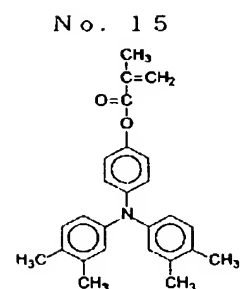
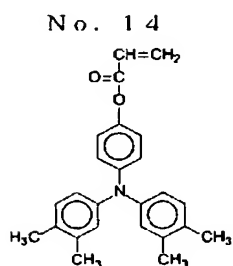
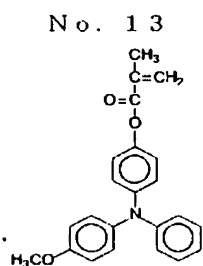
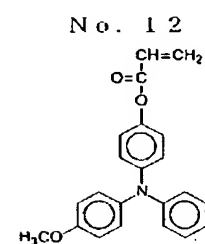
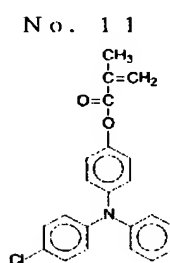
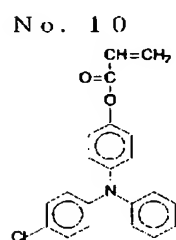
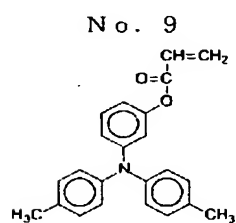
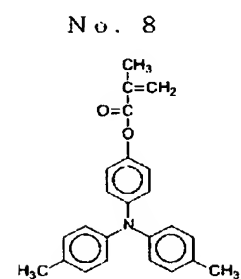
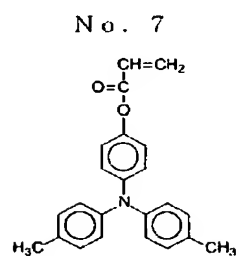
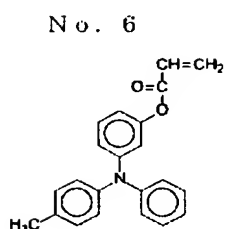
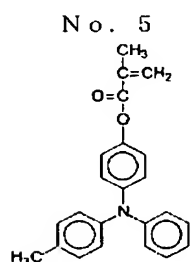
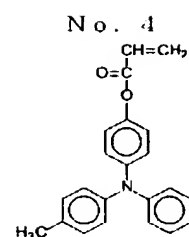
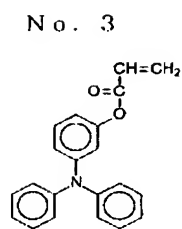
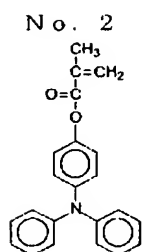
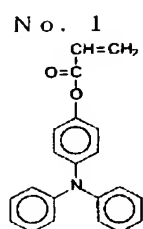
上記一般式で表わされる化合物としては、R b、R c の置換基として、特にメチル基、エチル基である化合物が好ましい。

本発明で用いる上記一般式 (1) 及び (2) 特に (3) の 1 官能性の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物は、炭素—炭素間の二重結合が両側に開放されて重合するため、末端構造とはならず、連鎖重合体中に組み込まれ、3 官能以上のラジカル重合性モノマーとの重合で架橋形成された重合体中では、高分子の主鎖中に存在し、かつ主鎖—主鎖間の架橋鎖中に存在 (この架橋鎖には 1 つの高分子と他の高分子間の分子間架橋鎖と、1 つの高分子内で折り畳まれた状態の主鎖のある部位と主鎖中でこれから離れた位置に重合したモノマー由来の他の部位とが架橋される分子内架橋鎖とがある) するが、主鎖中に存在する場合であってもまた架橋鎖中に存在する場合であっても、鎖部分から懸下するトリアリールアミン構造は、窒素原子から放射状方向に配置する少なくとも 3 つのアリール基を有し、バルキーであるが、鎖部分に直接結合しておらず鎖部分からカルボニル基等を介して懸下しているため立体的位置取りに融通性ある状態で固定されているので、これらトリアリールアミン構造は重合体中で相互に程よく隣接する空間配置が可能であるため、分子内の構造的歪みが少なく、また、電子写真感光体の表面層とされた場合に、電荷輸送経路の断絶を比較的免れた分子内構造を採りうるものと推測される。

本発明の 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

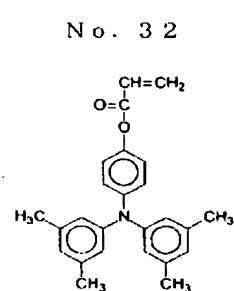
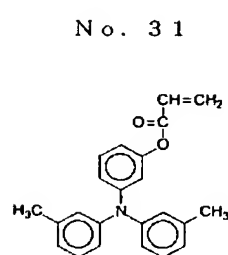
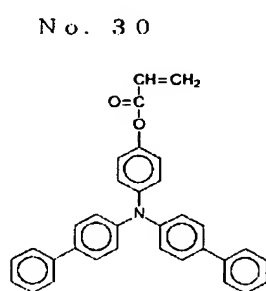
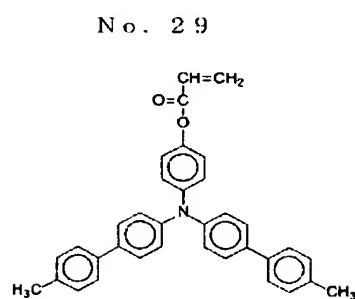
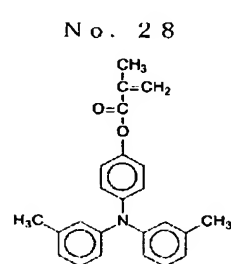
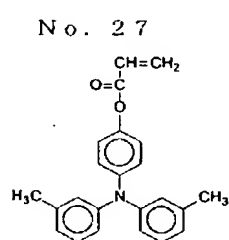
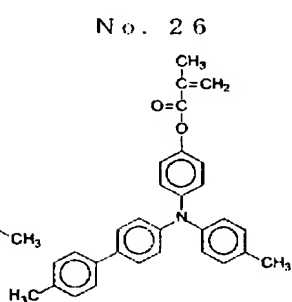
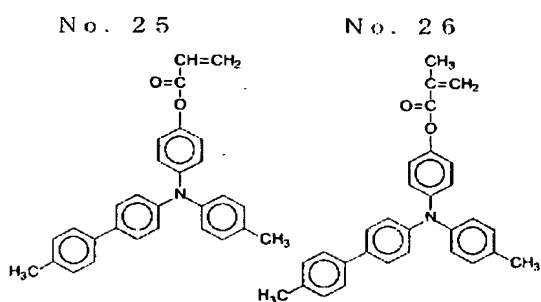
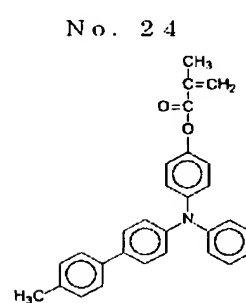
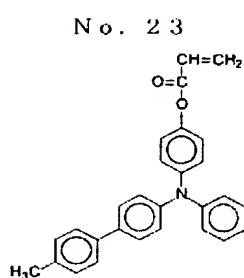
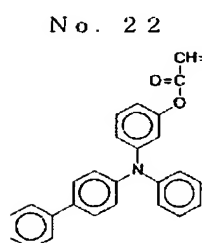
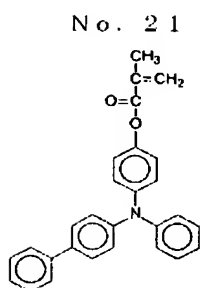
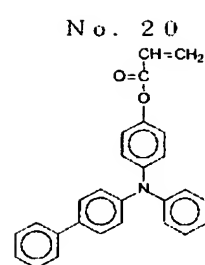
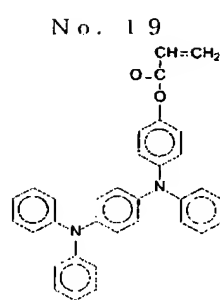
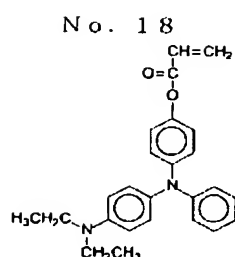
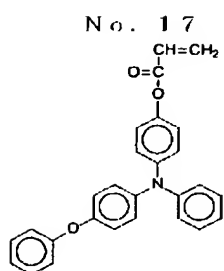
【0037】

【表 1-1】



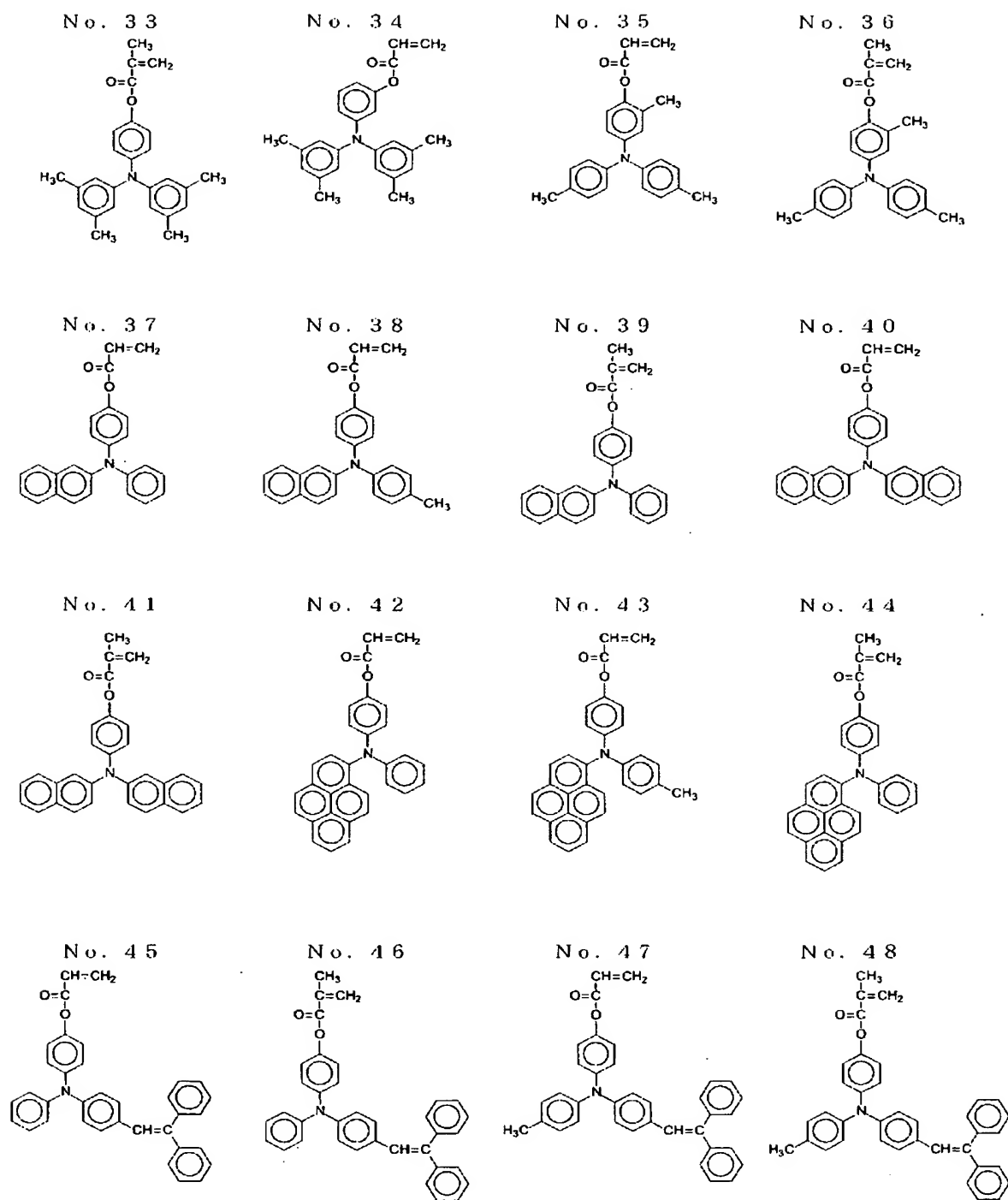
【0038】

【表 1-2】



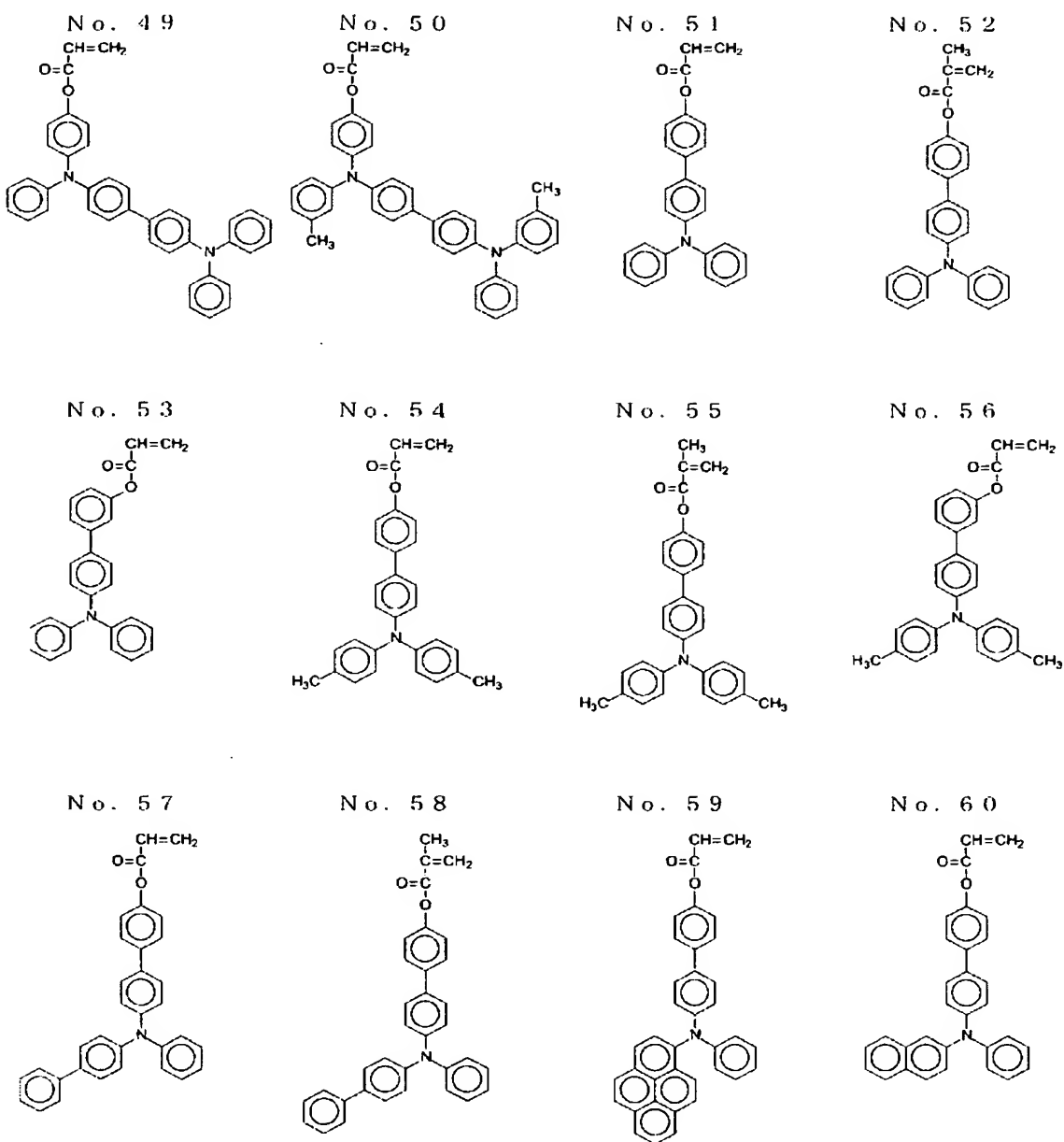
【0039】

【表 1-3】



【0040】

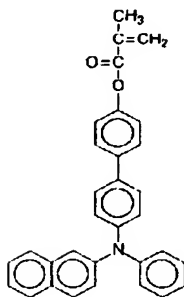
【表 1-4】



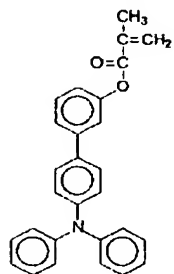
【0041】

【表 1-5】

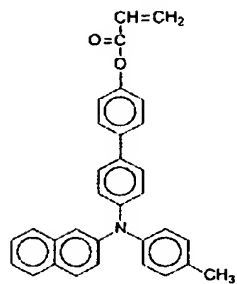
No. 61



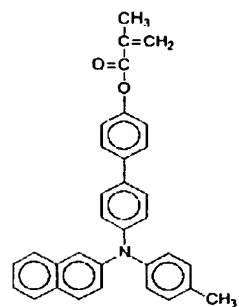
No. 62



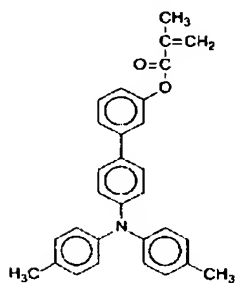
No. 63



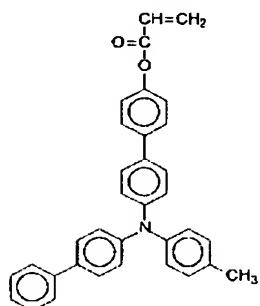
No. 64



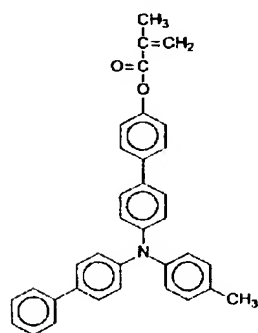
No. 65



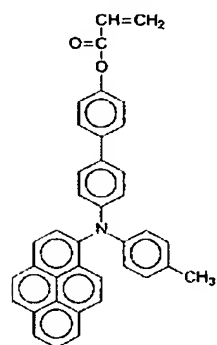
No. 66



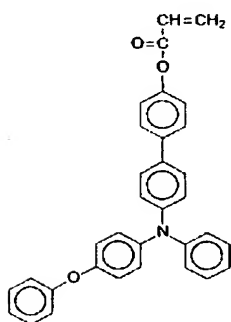
No. 67



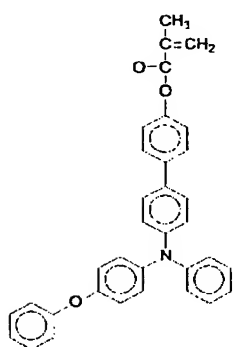
No. 68



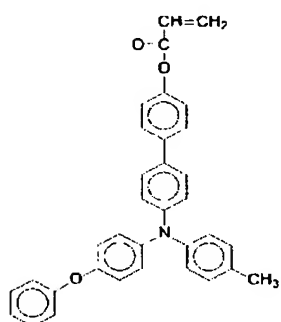
No. 69



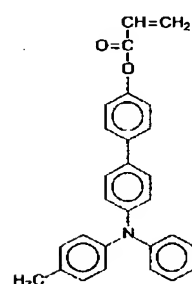
No. 70



No. 71

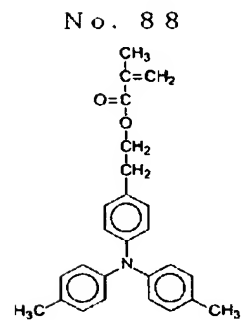
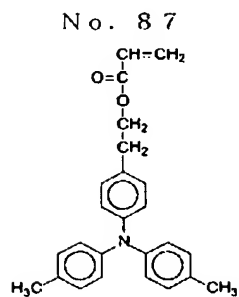
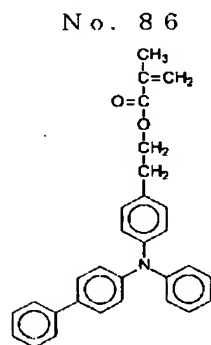
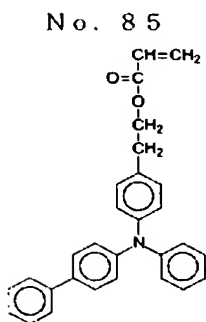
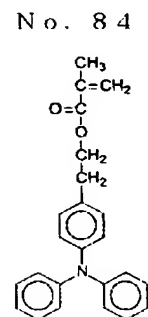
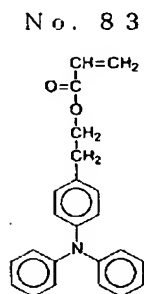
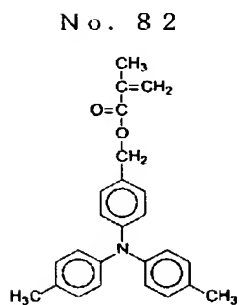
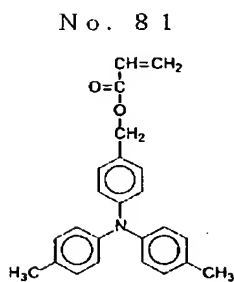
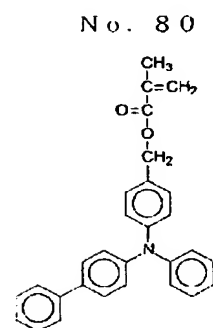
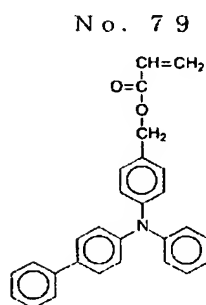
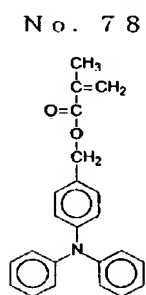
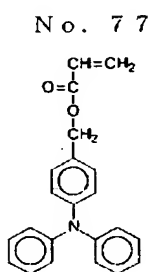
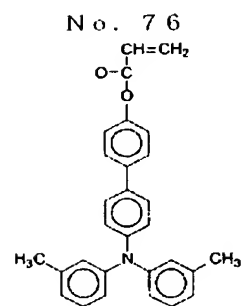
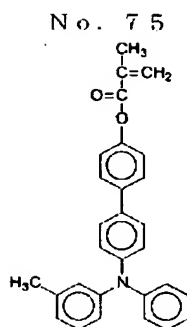
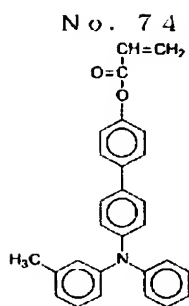
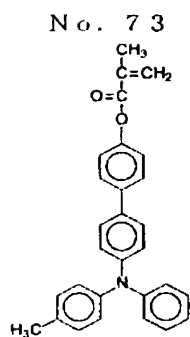


No. 72



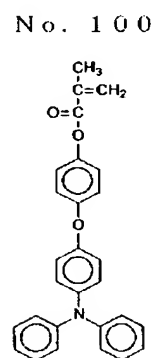
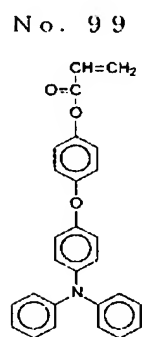
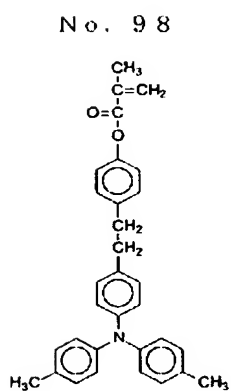
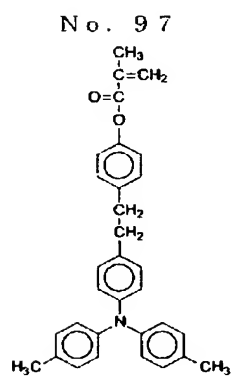
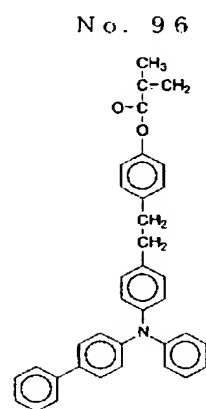
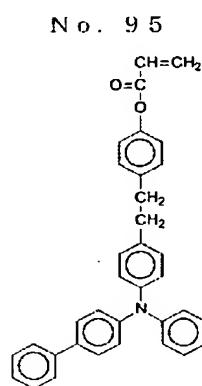
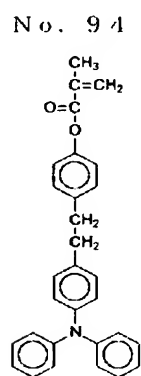
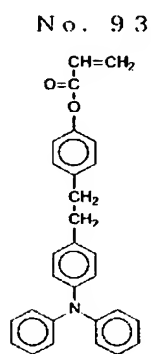
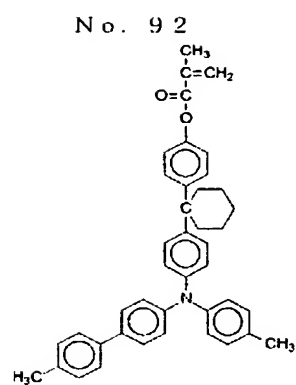
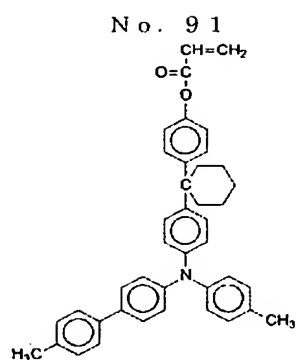
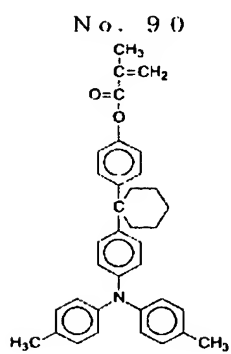
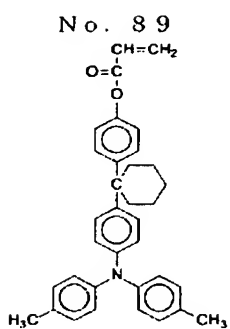
【0042】

【表 1-6】



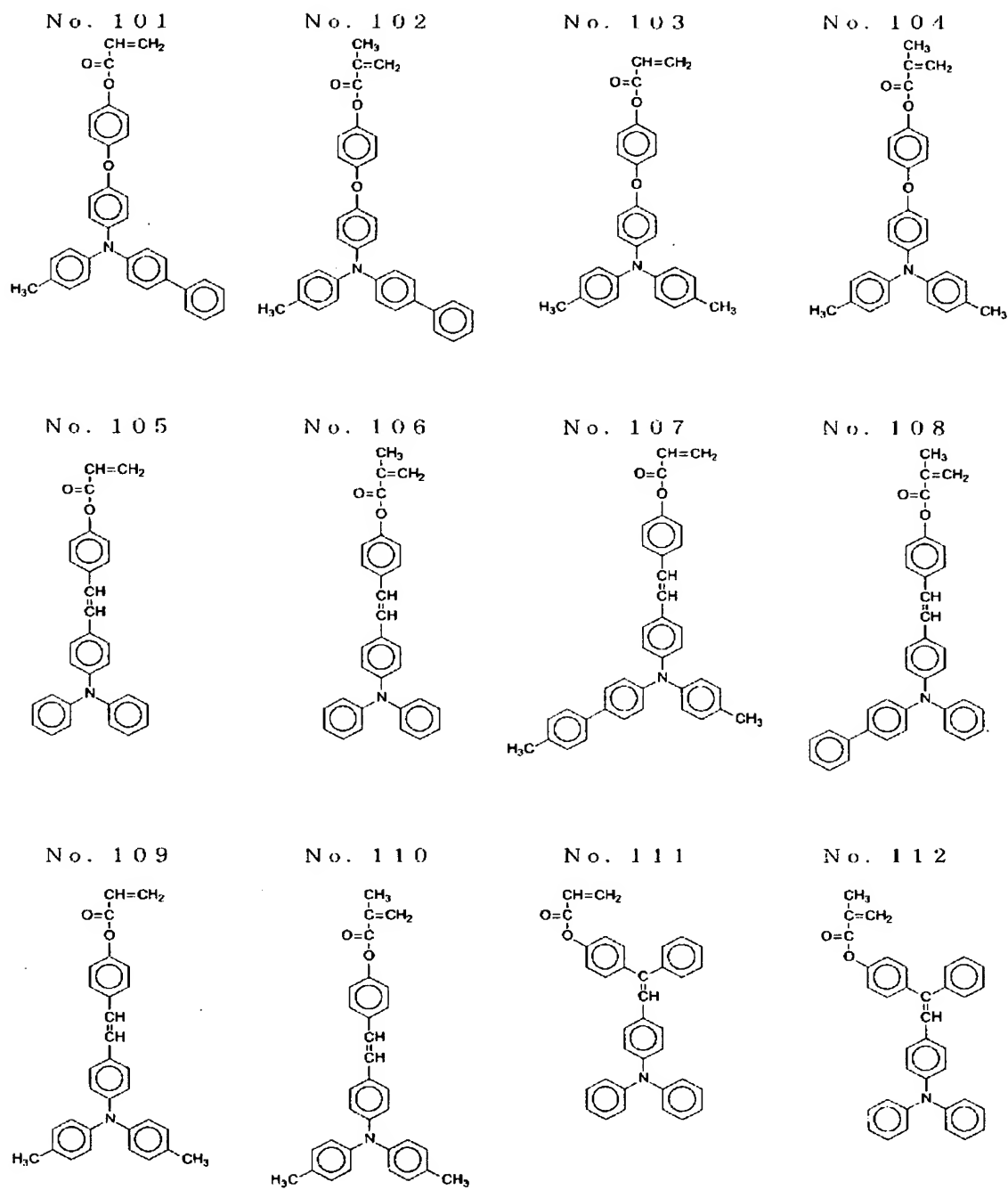
【0043】

【表 1-7】



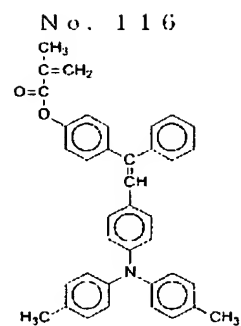
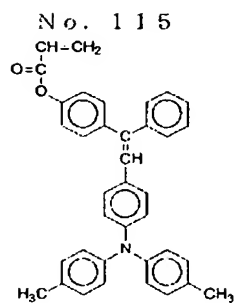
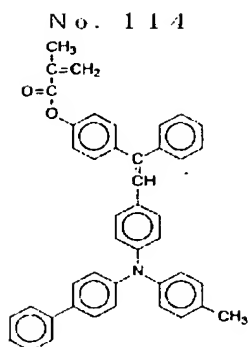
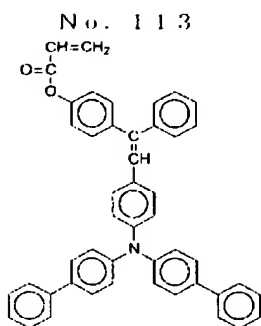
【0044】

【表 1-8】

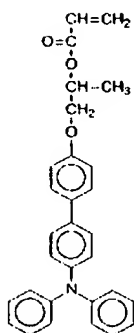


【0045】

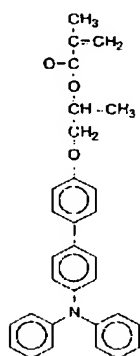
【表 1-9】



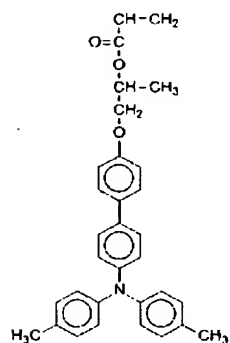
No. 117



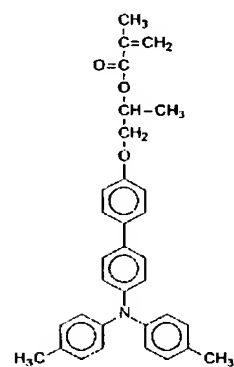
No. 118



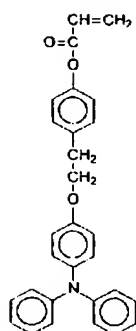
No. 119



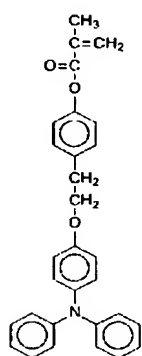
No. 120



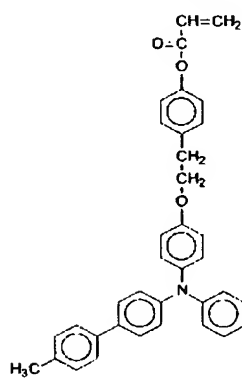
No. 121



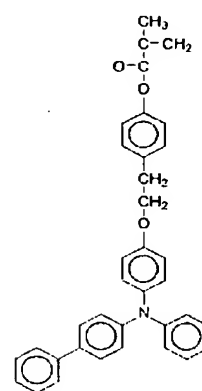
No. 122



No. 123

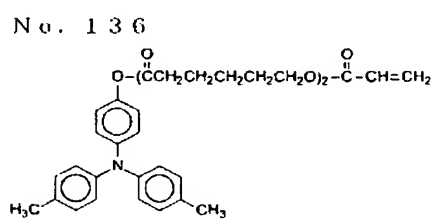
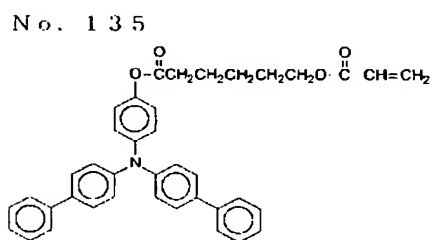
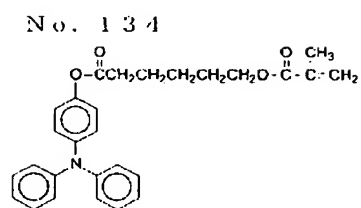
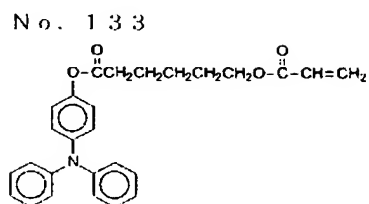
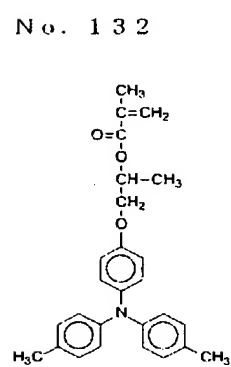
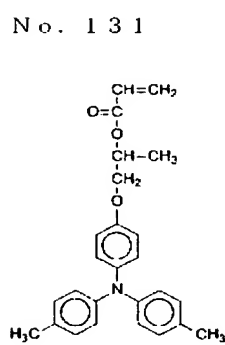
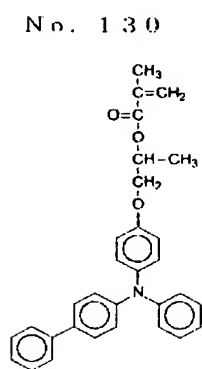
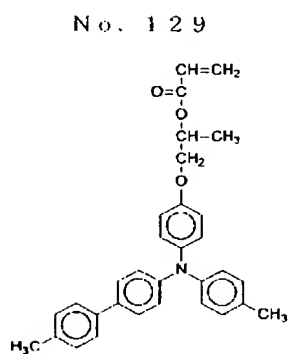
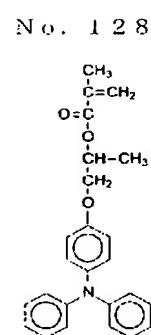
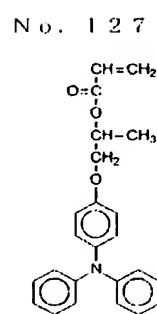
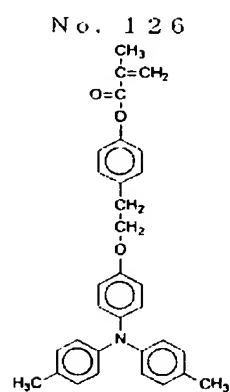
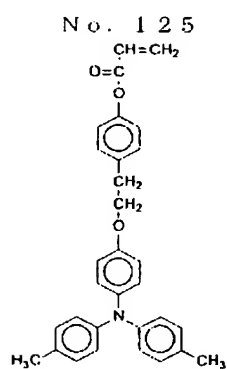


No. 124



【0046】

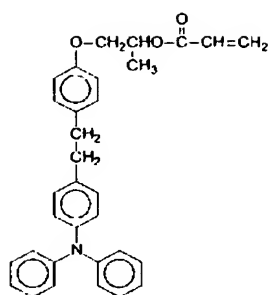
【表 1-10】



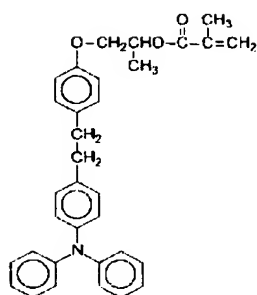
【0047】

【表 1-11】

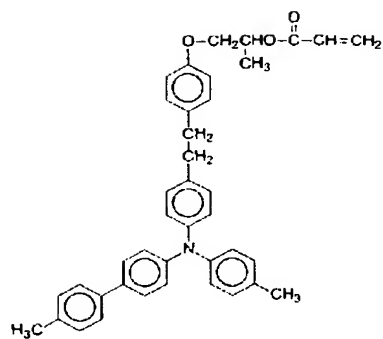
No. 137



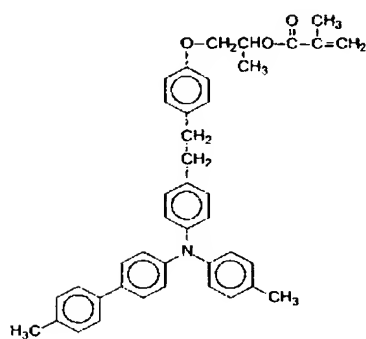
No. 138



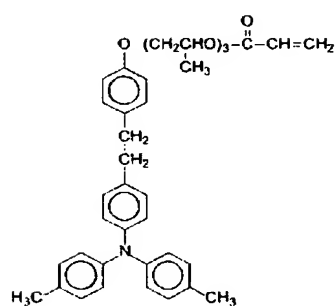
No. 139



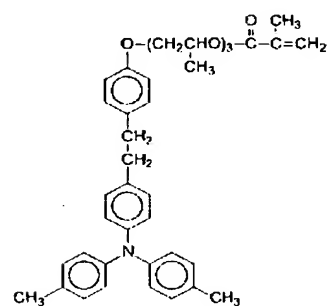
No. 140



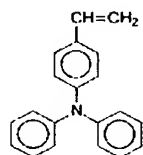
No. 141



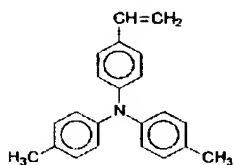
No. 142



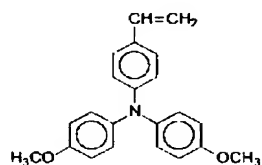
No. 143



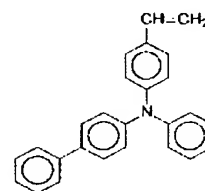
No. 144



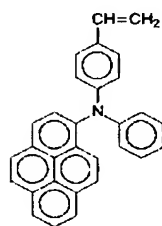
No. 145



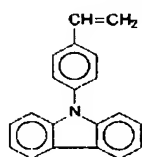
No. 146



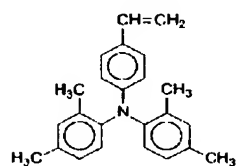
No. 147



No. 148



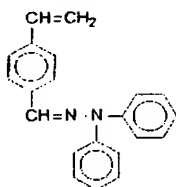
No. 149



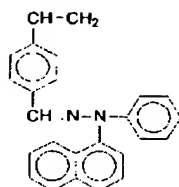
【0048】

【表 1-12】

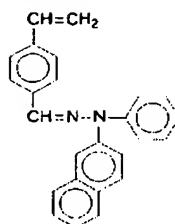
No. 150



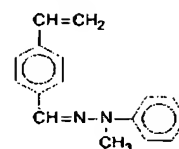
No. 151



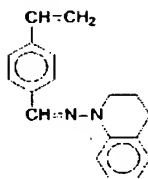
No. 152



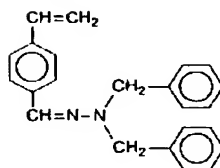
No. 153



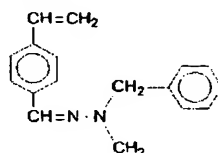
No. 154



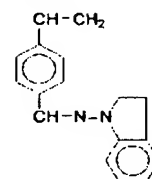
No. 155



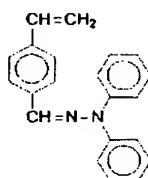
No. 156



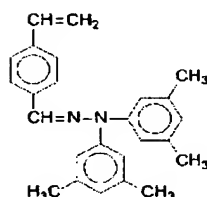
No. 157



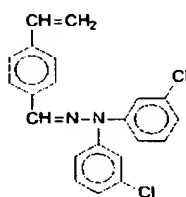
No. 158



No. 159



No. 160



【0049】

また、本発明に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、架橋型電荷輸送層の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は架橋型電荷輸送層に対し 20～80 重量%、好ましくは 30～70 重量%である。この成分が 20 重量%未満では架橋型電荷輸送層の電荷輸送性能が十分に保てず、繰り返しの使用で感度低下、残留電位上昇などの電気特性の劣化が現れる。また、80 重量%を超えると電荷輸送構造を有しない 3 官能モノマーの含有量が低下し、架橋結合密度の低下を招き高い耐摩耗性が発揮されない。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の架橋型電荷輸送層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると 30～70 重量%の範囲が最も好ましい。

【0050】

本発明の架橋型電荷輸送層は、少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、これ以外に塗工時の粘度調整、架橋型電荷輸送層の応力緩和、低表面エネルギー化や摩擦係数低減などの機能付与の目的で1官能及び2官能のラジカル重合性モノマー及びラジカル重合性オリゴマーを併用することができる。これらのラジカル重合性モノマー、オリゴマーとしては、公知のものが利用できる。

1官能のラジカルモノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、セチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。

2官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

機能性モノマーとしては、例えば、オクタフルオロペンチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチルアクリレートなどのフッ素原子を置換したもの、特公平5-60503号公報、特公平6-45770号公報記載のシロキサン繰り返し単位：20～70のアクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、メタクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプロピル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプチル、

ジアクリロイルポリジメチルシロキサンジエチルなどのポリシロキサン基を有するビニルモノマー、アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。

ラジカル重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系オリゴマーが挙げられる。但し、1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーやラジカル重合性オリゴマーを多量に含有させると架橋型電荷輸送層の3次元架橋結合密度が実質的に低下し、耐摩耗性の低下を招く。このためこれらのモノマーやオリゴマーの含有量は、3官能以上のラジカル重合性モノマー100重量部に対し50重量部以下、好ましくは30重量部以下に制限される。

また、本発明の架橋型電荷輸送層は少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、必要に応じてこの硬化反応を効率よく進行させるために架橋型電荷輸送層塗布液中に重合開始剤を含有させても良い。

【0051】

熱重合開始剤としては、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルベルオキサイド、t-ブチルヒドロベルオキサイド、クメンヒドロベルオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、2, 2-ビス(4, 4'-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシ)プロパンなどの過酸化物系開始剤、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸などのアゾ系開始剤が挙げられる。

【0052】

光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロ

パン-1-オン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、などのアセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、などのベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルビフェニル、4-ベンゾイルフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1,4-ベンゾイルベンゼン、などのベンゾフェノン系光重合開始剤、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、などのチオキサントン系光重合開始剤、その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシエステル、9,10-フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物、が挙げられる。また、光重合促進効果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、などが挙げられる。

これらの重合開始剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性を有する総含有物100重量部に対し、0.5~40重量部、好ましくは1~20重量部である。

【0053】

更に、本発明の架橋型電荷輸送層塗工液は必要に応じて各種可塑剤(応力緩和や接着性向上の目的)、レベリング剤、ラジカル反応性を有しない低分子電荷輸

送物質などの添加剤が含有できる。これらの添加剤は公知のものが使用可能であり、可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂に使用されているものが利用可能で、その使用量は塗工液の総固形分に対し20重量%以下、好ましくは10%以下に抑えられる。また、レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが利用でき、その使用量は塗工液の総固形分に対し3重量%以下が適当である。

【0054】

本発明の架橋型電荷輸送層は、少なくとも上記の電荷輸送構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する塗工液を後に記載の電荷輸送層上に塗布、硬化することにより形成される。かかる塗工液はラジカル重合性モノマーが液体である場合、これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。このとき用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテルなどのエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系などが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

【0055】

本発明においては、かかる架橋型電荷輸送層塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、架橋型電荷輸送層を形成するものであるが、このとき用いられる外部エネルギーとしては熱、光、放射線がある。熱のエネルギーを加える

方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い塗工表面側あるいは支持体側から加熱することによって行なわれる。加熱温度は100℃以上、170℃以下が好ましく、100℃未満では反応速度が遅く、完全に硬化反応が終了しない。170℃より高温では硬化反応が不均一に進行し架橋型電荷輸送層中に大きな歪みや多数の未反応残基、反応停止末端が発生する。硬化反応を均一に進めるために、100℃未満の比較的低温で加熱後、更に100℃以上に加温し反応を完結させる方法も有効である。光のエネルギーとしては主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。照射光量は50 mW/cm²以上、1000 mW/cm²以下が好ましく、50 mW/cm²未満では硬化反応に時間を要する。1000 mW/cm²より強いと反応の進行が不均一となり、架橋型電荷輸送層表面に局部的な皺が発生したり、多数の未反応残基、反応停止末端が生ずる。また、急激な架橋により内部応力が大きくなり、クラックや膜剥がれの原因となる。放射線のエネルギーとしては電子線を用いるものが挙げられる。これらのエネルギーの中で、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さから熱及び光のエネルギーを用いたものが有用である。

【0056】

本発明の架橋型電荷輸送層の膜厚は、1 μm以上、10 μm以下、さらに好ましくは2 μm以上、8 μm以下である。10 μmより厚い場合、前述のようにクラックや膜剥がれが発生しやすくなり、8 μm以下ではその余裕度がさらに向上するため架橋密度を高くすることが可能で、さらに耐摩耗性を高める材料選択や硬化条件の設定が可能となる。一方、ラジカル重合反応は酸素阻害を受けやすく、すなわち大気に接した表面では酸素によるラジカルトラップの影響で架橋が進まなかったり、不均一になりやすい。この影響が顕著に現れるのは表層1 μm以下で、この膜厚以下の架橋型電荷輸送層は耐摩耗性の低下や不均一な摩耗が起こりやすい。また、架橋型電荷輸送層塗工時において下層の電荷輸送層成分の混入が生ずる。架橋型電荷輸送層の塗布膜厚が薄いと層全体に混入物が拡がり、硬化反応の阻害や架橋密度の低下をもたらす。これらの理由から、本発明の架橋型電

荷輸送層は $1\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚で良好な耐摩耗性、耐傷性を有するが、繰り返しの使用において局部的に下層の電荷輸送層まで削れた部分できるとその部分の摩耗が増加し、帯電性や感度変動から中間調画像の濃度むらが発生しやすい。従って、より長寿命、高画質化のためには架橋型電荷輸送層の膜厚を $2\ \mu\text{m}$ 以上にすることが望ましい。

本発明は更に電荷発生層、電荷輸送層、架橋型電荷輸送層を順次積層した構成において、最表面の架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性である場合、飛躍的な耐摩耗性、耐傷性が達成されることを特徴としている。この有機溶剤に対する溶解性を試験する方法としては、感光体表面層上に高分子物質に対する溶解性の高い有機溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン等を 1 滴滴下し、自然乾燥後に感光体表面形状の変化を実体顕微鏡で観察することで判定できる。溶解性の感光体は液滴の中心部分が凹状になり周囲が逆に盛り上がる現象、電荷輸送物質が析出し結晶化による白濁やくもり生ずる現象、表面が膨潤しその後収縮することで皺が発生する現象などの変化がみられる。それに対し、不溶性の感光体は上記のような現象がみられず、滴下前と全く変化が現れない。

【0057】

本発明の構成において、架橋型電荷輸送層を有機溶剤に対し不溶性にするには、①架橋型電荷輸送層塗工液の組成物、それらの含有割合の調整、②架橋型電荷輸送層塗工液の希釈溶媒、固形分濃度の調整、③架橋型電荷輸送層の塗工方法の選択、④架橋型電荷輸送層の硬化条件の制御、⑤下層の電荷輸送層の難溶解性化など、これらをコントロールすることが重要であるが、一つの因子で達成される訳ではない。

【0058】

架橋型電荷輸送層塗工液の組成物としては、前述した電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー及び 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物以外に、ラジカル重合性官能基を有しないバインダー樹脂、酸化防止剤、可塑剤等の添加剤を多量に含有させると、架橋密度の低下、反応により生じた硬化物と上記添加物との相分離が生じ、有機溶剤に対し可溶性となる。具体的には塗工液の総固形分に対し上記総含有量を 20 重量%以下に抑えるこ

とが重要である。また、架橋密度を希薄にさせないために、1官能または2官能のラジカル重合性モノマー、反応性オリゴマー、反応性ポリマーにおいても、総含有量を3官能ラジカル重合性モノマーに対し20重量%以下とすることが望ましい。さらに、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を多量に含有させると、嵩高い構造体が複数の結合により架橋構造中に固定されるため歪みを生じやすく、微小な硬化物の集合体となりやすい。このことが原因で有機溶剤に対し可溶性となることがある。化合物構造によって異なるが、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の含有量は1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物に対し10重量%以下にすることが好ましい。

【0059】

架橋型電荷輸送層塗工液の希釈溶媒に関しては、蒸発速度の遅い溶剤を用いた場合、残留する溶媒が硬化の妨げとなったり、下層成分の混入量を増加させることがあり、不均一硬化や硬化密度低下をもたらす。このため有機溶剤に対し、可溶性となりやすい。具体的には、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとメタノール混合溶媒、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチルセロソルブなどが有用であるが、塗工法と合わせて選択される。また、固形分濃度に関しては、同様な理由で低すぎる場合、有機溶剤に対し可溶性となりやすい。逆に膜厚、塗工液粘度の制限から上限濃度の制約をうける。具体的には、10～50重量%の範囲で用いることが望ましい。架橋型電荷輸送層の塗工方法としては、同様な理由で塗工膜形成時の溶媒含有量、溶媒との接触時間を少なくする方法が好ましく、具体的にはスプレーコート法、塗工液量を規制したリングコート法が好ましい。また、下層成分の混入量を抑えるためには、電荷輸送層として高分子電荷輸送物質を用いること、架橋型電荷輸送層の塗工溶媒に対し不溶性の中間層を設けることも有効である。

【0060】

架橋型電荷輸送層の硬化条件としては、加熱または光照射のエネルギーが低いと硬化が完全に終了せず、有機溶剤に対し溶解性がある。逆に非常に高いエネルギーにより硬化させた場合、硬化反応が不均一となり未架橋部やラジカル停止部

の増加や微小な硬化物の集合体となりやすい。このため有機溶剤に対し溶解性となることがある。有機溶剤に対し不溶性化するには、熱硬化の条件としては100～170℃、10分～3時間が好ましく、UV光照射による硬化条件としては50～1000mW/cm²、5秒～5分で且つ温度上昇を50℃以下に制御し、不均一な硬化反応を抑えることが望ましい。

【0061】

以下、本発明をその層構造に従い説明する。

<電子写真感光体の層構造について>

本発明に用いられる電子写真感光体を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明の電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生機能を有する電荷発生層(35)と、電荷輸送物機能を有する電荷輸送層(37)とさらに架橋型電荷輸送層(39)が積層された積層構造の感光体である。

【0062】

<導電性支持体について>

導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理を施した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明の導電性支持体(31)として用いることができる。

【0063】

この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、また、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導

電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などが挙げられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0064】

さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、ポリテトラフロロエチレン系フッ素樹脂などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体(31)として良好に用いることができる。

【0065】

<感光層について>

(電荷発生層)

電荷発生層(35)は、電荷発生機能を有する電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を併用することもできる。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。

無機系材料には、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレン-テルル、セレン-テルル-ハロゲン、セレン-ヒ素化合物や、アモルファス・シリコン等が挙げられる。アモルファス・シリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子、ハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子等をドーピングしたものが良好に用いられる。

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0066】

電荷発生層(35)に必要な応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。また、電荷発生層のバインダー樹脂として上述のバインダー樹脂の他に、電荷輸送機能を有する高分子電荷輸送物質、例えば、アリアルアミン骨格やベンジジン骨格やヒドラゾン骨格やカルバゾール骨格やスチルベン骨格やピラゾリン骨格等を有するポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリシロキサン、アクリル樹脂等の高分子材料やポリシラン骨格を有する高分子材料等を用いることができる。

【0067】

前者の具体的な例としては、特開平01-001728号公報、特開平01-009964号公報、特開平01-013061号公報、特開平01-019049号公報、特開平01-241559号公報、特開平04-011627号公報、特開平04-175337号公報、特開平04-183719号公報、特開

平 0 4 - 2 2 5 0 1 4 号公報、特開平 0 4 - 2 3 0 7 6 7 号公報、特開平 0 4 - 3 2 0 4 2 0 号公報、特開平 0 5 - 2 3 2 7 2 7 号公報、特開平 0 5 - 3 1 0 9 0 4 号公報、特開平 0 6 - 2 3 4 8 3 6 号公報、特開平 0 6 - 2 3 4 8 3 7 号公報、特開平 0 6 - 2 3 4 8 3 8 号公報、特開平 0 6 - 2 3 4 8 3 9 号公報、特開平 0 6 - 2 3 4 8 4 0 号公報、特開平 0 6 - 2 3 4 8 4 1 号公報、特開平 0 6 - 2 3 9 0 4 9 号公報、特開平 0 6 - 2 3 6 0 5 0 号公報、特開平 0 6 - 2 3 6 0 5 1 号公報、特開平 0 6 - 2 9 5 0 7 7 号公報、特開平 0 7 - 0 5 6 3 7 4 号公報、特開平 0 8 - 1 7 6 2 9 3 号公報、特開平 0 8 - 2 0 8 8 2 0 号公報、特開平 0 8 - 2 1 1 6 4 0 号公報、特開平 0 8 - 2 5 3 5 6 8 号公報、特開平 0 8 - 2 6 9 1 8 3 号公報、特開平 0 9 - 0 6 2 0 1 9 号公報、特開平 0 9 - 0 4 3 8 8 3 号公報、特開平 0 9 - 7 1 6 4 2 号公報、特開平 0 9 - 8 7 3 7 6 号公報、特開平 0 9 - 1 0 4 7 4 6 号公報、特開平 0 9 - 1 1 0 9 7 4 号公報、特開平 0 9 - 1 1 0 9 7 6 号公報、特開平 0 9 - 1 5 7 3 7 8 号公報、特開平 0 9 - 2 2 1 5 4 4 号公報、特開平 0 9 - 2 2 7 6 6 9 号公報、特開平 0 9 - 2 3 5 3 6 7 号公報、特開平 0 9 - 2 4 1 3 6 9 号公報、特開平 0 9 - 2 6 8 2 2 6 号公報、特開平 0 9 - 2 7 2 7 3 5 号公報、特開平 0 9 - 3 0 2 0 8 4 号公報、特開平 0 9 - 3 0 2 0 8 5 号公報、特開平 0 9 - 3 2 8 5 3 9 号公報等に記載の電荷輸送性高分子材料が挙げられる。

また、後者の具体例としては、例えば特開昭 6 3 - 2 8 5 5 5 2 号公報、特開平 0 5 - 1 9 4 9 7 号公報、特開平 0 5 - 7 0 5 9 5 号公報、特開平 1 0 - 7 3 9 4 4 号公報等に記載のポリシリレン重合体が例示される。

【 0 0 6 8 】

また、電荷発生層（ 3 5 ）には低分子電荷輸送物質を含有させることができる。

電荷発生層（ 3 5 ）に併用できる低分子電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

電子輸送物質としては、たとえばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テ

トラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド、ジフェノキノン誘導体などの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0069】

正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。正孔輸送物質としては、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これらの正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0070】

電荷発生層(35)を形成する方法には、真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャストイング法とが大きく挙げられる。

前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD法等が用いられ、上述した無機系材料、有機系材料が良好に形成できる。

また、後述のキャストイング法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系もしくは有機系電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アニソール、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。また、必要に応じて

、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のレベリング剤を添加することができる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、0.01～5 μm 程度が適当であり、好ましくは0.05～2 μm である。

【0071】

(電荷輸送層について)

電荷輸送層(37)は電荷輸送機能を有する層で、電荷輸送機能を有する電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層(35)上に塗布、乾燥することにより形成させる。

電荷輸送物質としては、前記電荷発生層(35)で記載した電子輸送物質、正孔輸送物質及び高分子電荷輸送物質を用いることができる。前述したように高分子電荷輸送物質を用いることにより、架橋型電荷輸送層塗工時の下層の溶解性を低減でき、とりわけ有用である。

【0072】

結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20～300重量部、好ましくは40～150重量部が適当である。但し、高分子電荷輸送物質を用いる場合は、単独でも結着樹脂との併用も可能である。

電荷輸送層の塗工に用いられる溶媒としては前記電荷発生層と同様なものを使用できるが、電荷輸送物質及び結着樹脂を良好に溶解するものが適している。これらの溶剤は単独で使用しても2種以上混合して使用しても良い。また、電荷輸

送層の下層部分の形成には電荷発生層（35）と同様な塗工法が可能である。

【0073】

また、必要により可塑剤、レベリング剤を添加することもできる。

電荷輸送層に併用できる可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂100重量部に対して0～30重量部程度が適当である。

電荷輸送層に併用できるレベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は、結着樹脂100重量部に対して0～1重量部程度が適当である。

電荷輸送層の膜厚は、5～40 μ m程度が適当であり、好ましくは10～30 μ m程度が適当である。このようにして形成された電荷輸送層上に、前述の架橋型電荷輸送層塗工液を塗布、必要に応じて乾燥後、熱や光照射の外部エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋型電荷輸送層が形成される。

【0074】

<中間層について>

本発明の感光体においては、電荷輸送層と架橋型電荷輸送層の間に、架橋型電荷輸送層への電荷輸送層成分混入を抑える又は両層間の接着性を改善する目的で中間層を設けることが可能である。このため、中間層としては架橋型電荷輸送層塗工液に対し不溶性または難溶性であるものが適しており、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗工法が採用される。なお、中間層の厚さは0.05～2 μ m程度が適当である。

【0075】

<下引き層について>

本発明の感光体においては、導電性支持体（31）と感光層との間に下引き層

を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は $0 \sim 5 \mu m$ が適当である。

【0076】

<各層への酸化防止剤の添加について>

また、本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、架橋型電荷輸送層、電荷輸送層、電荷発生層、下引き層、中間層等の各層に酸化防止剤を添加することができる。

【0077】

本発明に用いることができる酸化防止剤として、下記のものが挙げられる。

(フェノール系化合物)

2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレ

ン-ビス- (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-
ビス- (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス- (3-
メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス- (3-メ
チル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス- (2-メチル-4-
ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2,
4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン
、テトラキス- [メチレン-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロ
キシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3'-ビス (4'-ヒドロ
キシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブチリックアッシド] クリコールエステル、
トコフェロール類など。

【0078】

(パラフェニレンジアミン類)

N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ
-*sec*-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-*sec*-ブチ
ル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジ
アミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ-*t*-ブチル-p-フェニレンジア
ミンなど。

【0079】

(ハイドロキノン類)

2, 5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン、2, 6-ジドデシルハイドロキノ
ン、2-ドデシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイドロキノ
ン、2-*t*-オクチル-5-メチルハイドロキノン、2- (2-オクタデセニル) -
5-メチルハイドロキノンなど。

【0080】

(有機硫黄化合物類)

ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チ
オジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネートなど。

【0081】

(有機燐化合物類)

トリフェニルホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、トリ（ジノニルフェニル）ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ（2，4－ジブチルフェノキシ）ホスフィンなど。

これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

本発明における酸化防止剤の添加量は、添加する層の総重量に対して 0. 0 1 ～ 1 0 重量%である。

【 0 0 8 2 】

<画像形成方法及び装置について>

次に図面に基づいて本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置を詳しく説明する。

本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置とは、耐摩耗性及び耐傷性が非常に高く、且つクラックや膜剥がれが生じにくい架橋型電荷輸送層を表面に有する積層型感光体を用い、例えば少なくとも感光体に帯電、画像露光、現像の過程を経た後、画像保持体（転写紙）へのトナー画像の転写、定着及び感光体表面のクリーニングというプロセスよりなる画像形成方法ならびに画像形成装置である。

場合により、静電潜像を直接転写体に転写し現像する画像形成方法等では、感光体に配した上記プロセスを必ずしも有するものではない。

【 0 0 8 3 】

図 2 は、画像形成装置の一例を示す概略図である。感光体を平均的に帯電させる手段として、帯電チャージャ（3）が用いられる。この帯電手段としては、コロトロンデバイス、スコロトロンデバイス、固体放電素子、針電極デバイス、ローラー帯電デバイス、導電性ブラシデバイス等が用いられ、公知の方式が使用可能である。

特に本発明の構成は、接触帯電方式又は非接触近接配置帯電方式のような帯電手段からの近接放電により感光体組成物が分解する様な帯電手段を用いた場合に特に有効である。ここで言う接触帯電方式とは、感光体に帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電ブレード等が直接接触する帯電方式である。一方の近接帯電方式とは、例えば帯電ローラーが感光体表面と帯電手段との間に 2 0 0 μ m 以下の空隙を有

するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。この空隙は、大きすぎた場合には帯電が不安定になりやすく、また、小さすぎた場合には、感光体に残留したトナーが存在する場合に、帯電部材表面が汚染されてしまう可能性がある。したがって、空隙は $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が適当である。

次に、均一に帯電された感光体（１）上に静電潜像を形成するために画像露光部（５）が用いられる。この光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

次に、感光体（１）上に形成された静電潜像を可視化するために現像ユニット（６）が用いられる。現像方式としては、乾式トナーを用いた一成分現像法、二成分現像法、湿式トナーを用いた湿式現像法がある。感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

次に、感光体上で可視化されたトナー像を転写体（９）上に転写するために転写チャージャ（１０）が用いられる。また、転写をより良好に行なうために転写前チャージャ（７）を用いてもよい。これらの転写手段としては、転写チャージャ、バイアスローラーを用いる静電転写方式、粘着転写法、圧力転写法等の機械転写方式、磁気転写方式が利用可能である。静電転写方式としては、前記帯電手段が利用可能である。

次に、転写体（９）を感光体（１）より分離する手段として分離チャージャ（１１）、分離爪（１２）が用いられる。その他分離手段としては、静電吸着誘導分離、側端ベルト分離、先端グリップ搬送、曲率分離等が用いられる。分離チャージャ（１１）としては、前記帯電手段が利用可能である。

次に、転写后感光体上に残されたトナーをクリーニングするためにファークラシ（14）、クリーニングブレード（15）が用いられる。また、クリーニングをより効率的に行なうためにクリーニング前チャージャ（13）を用いてもよい。その他クリーニング手段としては、ウェブ方式、マグネットブラシ方式等があるが、それぞれ単独又は複数の方式を一緒に用いてもよい。

次に、必要に応じて感光体上の潜像を取り除く目的で除電手段が用いられる。除電手段としては除電ランプ（2）、除電チャージャが用いられ、それぞれ前記露光光源、帯電手段が利用できる。

その他、感光体に近接していない原稿読み取り、給紙、定着、排紙等のプロセスは公知のものが使用できる。

【0084】

本発明は、このような画像形成手段に本発明に係る電子写真感光体を用いる画像形成方法及び画像形成装置である。

この画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形態でそれら装置内に組み込まれ、着脱自在としたものであってもよい。プロセスカートリッジの一例を図3に示す。

画像形成装置用プロセスカートリッジとは、感光体（101）を内蔵し、他に帯電手段（102）、現像手段（104）、転写手段（106）、クリーニング手段（107）、除電手段（図示せず）の少なくとも一つを具備し、画像形成装置本体に着脱可能とした装置（部品）である。

図3に例示される装置による画像形成プロセスについて示すと、感光体（101）は、矢印方向に回転しながら、帯電手段（102）による帯電、露光手段（103）による露光により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成され、この静電潜像は、現像手段（104）でトナー現像され、該トナー現像は転写手段（106）により、転写体（105）に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の感光体表面は、クリーニング手段（107）によりクリーニングされ、さらに除電手段（図示せず）により除電されて、再び以上の操作を繰り返すものである。

本発明は、耐摩耗性及び耐傷性が非常に高く、且つクラックや膜剥がれが生じにくい架橋型電荷輸送層を表面に有する積層型感光体と帯電、現像、転写、クリーニング、除電手段の少なくとも一つを一体化した画像形成装置用プロセスカートリッジを提供するものである。

以上の説明から明らかなように、本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができるものである。

【0085】

<1官能の電荷輸送性構造を有する化合物の合成例>

本発明における1官能の電荷輸送性構造を有する化合物は、例えば特許第3164426号公報記載の方法にて合成される。また、下記にこの一例を示す。

①ヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物（下記構造式B）の合成

メトキシ基置換トリアリールアミン化合物（下記構造式A）113.85g（0.3mol）と、ヨウ化ナトリウム138g（0.92mol）にスルホラン240mlを加え、窒素気流中で60℃に加熱した。この液中にトリメチルクロロシラン99g（0.91mol）を1時間かけて滴下し、約60℃の温度で4時間半攪拌し反応を終了させた。この反応液にトルエン約1.5Lを加え室温まで冷却し、水と炭酸ナトリウム水溶液で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー処理（吸着媒体：シリカゲル、展開溶媒：トルエン：酢酸エチル＝20：1）にて精製した。得られた淡黄色オイルにシクロヘキサンを加え、結晶を析出させた。この様にして下記構造式Bの白色結晶88.1g（収率＝80.4％）を得た。

融点：64.0～66.0℃

【0086】

【表2】

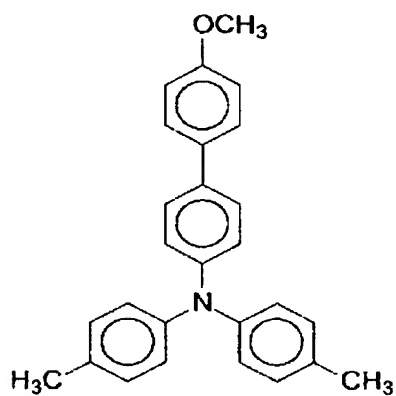
元素分析値（％）

	C	H	N
実測値	85.06	6.41	3.73
計算値	85.44	6.34	3.83

【0087】

【化15】

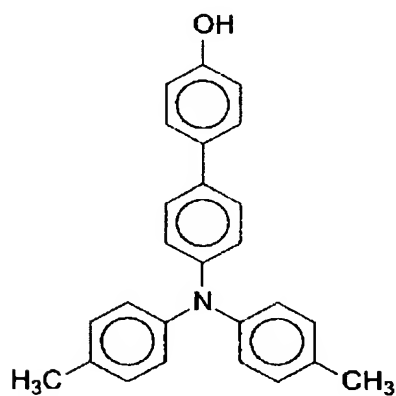
構造式A



【0088】

【化16】

構造式B



【0089】

②トリアリールアミノ基置換アクリレート化合物（表1中の例示化合物No. 54）

上記①で得られたヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物（構造式B）82.9 g（0.227 mol）をテトラヒドロフラン400 mlに溶解し、窒素気流中で水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：12.4 g，水：100 ml）を滴下した。この溶液を5℃に冷却し、アクリル酸クロライド25.2 g（0.272 mol）を40分かけて滴下した。その後、5℃で3時間攪拌し反応を終了させた。この反応液を水に注ぎ、トルエンにて抽出した。この抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液と水で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー処理（吸着媒体：シリカゲル、展開溶媒：トルエン）にて精製した。得られた無色のオイルにn-ヘキサンを加え、結晶を析出させた。この様にして例示化合物No. 54の白色結晶80.73 g（収率＝84.8％）を得た。

融点：117.5～119.0℃

【0090】

【表3】

元素分析値（％）

	C	H	N
実測値	83.13	6.01	3.16
計算値	83.02	6.00	3.33

【0091】

【実施例】

次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中において使用する「部」は、すべて重量部を表わす。

<実施例1>

φ30 mmのアルミニウムシリンダー上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布、乾燥することにより、3.5 μmの下引き層、0.2 μmの電荷発生層、18 μmの電荷輸送層を形成した。この電荷輸送層上に下記組成の架橋型電荷輸送層用塗工液をスプレー塗工し

、20分自然乾燥した後、メタルハライドランプ：160W/cm、照射距離：120mm、照射強度：500mW/cm²、照射時間：60秒の条件で光照射を行ない塗布膜を硬化させた。更に130℃で20分乾燥を加え5.2μmの架橋型電荷輸送層用を設け、本発明の電子写真感光体を得た。

〔下引き層用塗工液〕

アルキッド樹脂	6部
(ベッコゾール1307-60-EL、大日本インキ化学工業製)	
メラミン樹脂	4部
(スーパーベッカミン G-821-60、大日本インキ化学工業製)	
酸化チタン	40部
メチルエチルケトン	50部

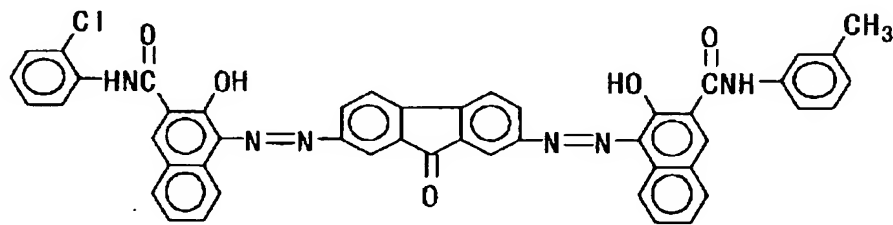
〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造式 (I) のビスアゾ顔料	2.5部
ポリビニルブチラール (XYHL、UCC製)	0.5部
シクロヘキサノン	200部
メチルエチルケトン	80部

【0092】

【化17】

構造式 (I)



〔電荷輸送層用塗工液〕

ビスフェノールZポリカーボネート	10部
(パンライトTS-2050、帝人化成製)	
下記構造式 (II) の低分子電荷輸送物質 (D-1)	7部
テトラヒドロフラン	100部

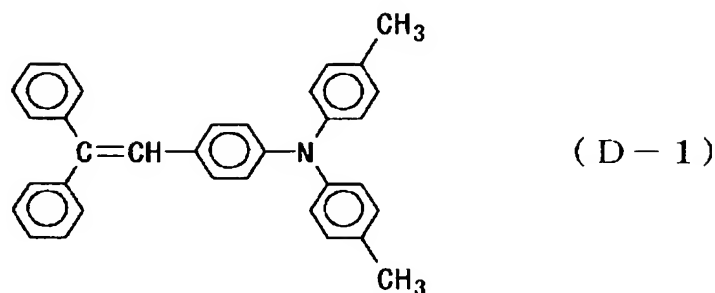
1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液 0.2部

(KF50-100CS、信越化学工業製)

【0093】

【化18】

構造式 (II)



〔架橋型電荷輸送層用塗工液〕

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部

トリメチロールプロパントリアクリレート

(KAYARAD TMP TA、日本化薬製)

分子量: 296、官能基数: 3官能、分子量/官能基数 = 99

1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10部

(例示化合物No. 54)

光重合開始剤 1部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン 100部

【0094】

<実施例2>

実施例1の架橋型電荷輸送層の膜厚を1.2 μm にした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0095】

<実施例3>

実施例1の架橋型電荷輸送層の膜厚を7.8 μm にした以外は実施例1と同様

に電子写真感光体を作製した。

【0096】

<実施例4>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のモノマーに換え、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物No. 138、10部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を5.4 μm にした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(SR-295, 化薬サートマー製)

分子量: 352、官能基数: 4官能、分子量/官能基数=88

【0097】

<実施例5>

実施例4の架橋型電荷輸送層の膜厚を1.3 μm にした以外は実施例4と同様に電子写真感光体を作製した。

【0098】

<実施例6>

実施例4の架橋型電荷輸送層の膜厚を7.6 μm にした以外は実施例4と同様に電子写真感光体を作製した。

【0099】

<実施例7>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のモノマーに換え、光重合開始剤を下記の化合物1部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を5.0 μm にした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(KAYARAD DPCA-60、日本化薬製)

分子量: 1263、官能基数: 6 官能、分子量/官能基数 = 211

光重合開始剤

1 部

2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン

(イルガキュア 651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

【0100】

<実施例 8>

実施例 7 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $9.5 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 7 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0101】

<実施例 9>

実施例 7 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $1.8 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 7 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0102】

<実施例 10>

実施例 7 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $2.3 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 7 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0103】

<実施例 11>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のモノマーに換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を $5.8 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー 10 部

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(KAYARAD DPCA-120、日本化薬製)

分子量: 1947、官能基数: 6 官能、分子量/官能基数 = 325

【0104】

<実施例 12>

実施例 11 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $9.7 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 11 と

同様に電子写真感光体を作製した。

【0105】

<実施例13>

実施例11の架橋型電荷輸送層の膜厚を2.0 μ mにした以外は実施例11と同様に電子写真感光体を作製した。

【0106】

<実施例14>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液を下記組成にし、架橋型電荷輸送層の膜厚を5.0 μ mにした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 9部

トリメチロールプロパントリアクリレート

(KAYARAD TMPTA、日本化薬製)

分子量: 296、官能基数: 3官能、分子量/官能基数 = 99

1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10部

(例示化合物No. 54)

光重合開始剤 1部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

ビスフェノールZポリカーボネート 1部

(パンライトTS-2050、帝人化成製)

テトラヒドロフラン 100部

【0107】

<実施例15>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を1官能性の例示化合物No. 54、9部と下記構造の2官能性化合物1部とし、架橋型電荷輸送層の膜厚を5.2 μ mにした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 9部

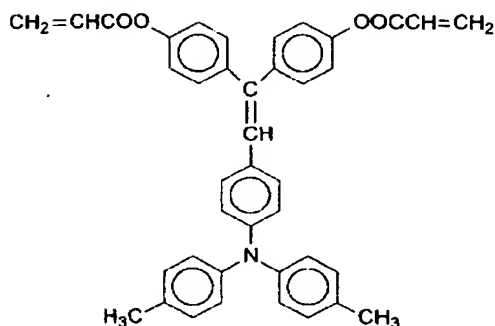
(例示化合物No. 54)

2 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物

1 部

【0108】

【化19】



【0109】

<実施例16>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー量を6部、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物量を14部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を5.5 μ mにした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0110】

<実施例17>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー量を14部、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物量を6部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を5.5 μ mにした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0111】

<実施例18>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物No. 144、10部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を4.3 μ mにした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0112】

<実施例 19>

実施例 1 の架橋表面層用塗工液に含有される光重合開始剤を下記熱重合開始剤に換えた以外は実施例 1 と同様な組成の塗工液を用い電荷輸送層上に同様に塗布、自然乾燥後、送風型オーブンをを用い 70℃で 30 分加熱、更に 150℃で 1 時間加熱し、4.1 μm の膜厚の架橋型電荷輸送層を設け本発明の感光体を得た。

熱重合開始剤

1 部

2, 2-ビス (4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシ) プロパン
(パーカドックス 12-EB20、化薬アクゾ製)

【0113】

<実施例 20>

実施例 19 の架橋型電荷輸送層の膜厚を 2.0 μm にした以外は実施例 19 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0114】

<実施例 21>

実施例 1 の電荷輸送層用塗工液として下記組成の高分子電荷輸送物質 (PD-1) を含有した液を用い、同様な電荷発生層上に塗布、乾燥して 18 μm の電荷輸送層を形成した。この電荷輸送層上に実施例 11 と同様にして 2.2 μm の膜厚の架橋型電荷輸送層を設け電子写真感光体を作製した。

〔電荷輸送層用塗工液〕

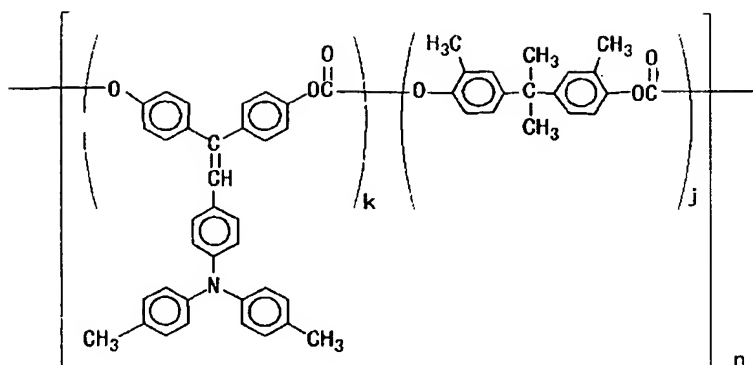
下記構造式の高分子電荷輸送物質 (PD-1)

15 部

【0115】

【化 20】

(PD-1)


 $k = 0.42, j = 0.58 \quad Mw = 160000$ (ポリスチレン換算)

テトラヒドロフラン 100部

1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液 0.3部

(KF50-100CS、信越化学工業製)

【0116】

<比較例 1>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーを下記構造式の電荷輸送性構造を有さない 2 官能のラジカル重合性モノマー 10 部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を 5.4 μm にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

電荷輸送性構造を有さない 2 官能のラジカル重合性モノマー 10部

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (和光純薬製)

分子量: 226、官能基数: 2 官能、分子量/官能基数 = 113

【0117】

<比較例 2>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を実施例 15 [化 19] の 2 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10 部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を 7.2 μm にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0118】

<比較例 3>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層用塗工液の組成物である電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーを含有させず、1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物量を 20 部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を 4.2 μm にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0119】

<比較例 4>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層用塗工液の組成物である 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有させず、電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー量を 20 部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を 4.6 μm にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0120】

<比較例 5>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層用塗工液の組成物である 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有させず、この代わりに電荷輸送層用塗工液に用いられている構造式 (II) の低分子電荷輸送物質 (D-1) 10 部を含有させ、架橋型電荷輸送層の膜厚を 5.2 μm にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0121】

<比較例 6>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層の膜厚を 0.8 μm にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0122】

<比較例 7>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層の膜厚を 10.5 μm にした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0123】

<比較例 8>

実施例 4 の架橋型電荷輸送層の膜厚を 0.7 μm にした以外は実施例 4 と同様

に電子写真感光体を作製した。

【0124】

<比較例 9>

実施例 4 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $10.3 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 4 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0125】

<比較例 10>

実施例 7 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $0.8 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 7 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0126】

<比較例 11>

実施例 11 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $0.9 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 11 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0127】

<比較例 12>

実施例 19 の架橋型電荷輸送層の膜厚を $0.8 \mu\text{m}$ にした以外は実施例 19 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0128】

<比較例 13>

実施例 1 の電荷輸送層を設けず、その代わりに下記架橋型電荷輸送層塗工液を電荷発生層上に同様に塗布、硬化し、 $18.0 \mu\text{m}$ の架橋型電荷輸送層を設けた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

〔架橋型電荷輸送層用塗工液〕

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー 8 部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(SR-295, 化薬サートマー製)

分子量: 352、官能基数: 4 官能、分子量/官能基数 = 88

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー 2 部

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(KAYARAD DPCA-60、日本化薬製)

1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10部

(例示化合物 No. 54)

光重合開始剤 1部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン 100部

【0129】

<比較例 14>

実施例 1 の電荷輸送層を設けず、その代わりに下記架橋型電荷輸送層塗工液を電荷発生層上に同様に塗布、硬化し、15.0 μm の架橋型電荷輸送層を設けた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

[架橋型電荷輸送層用塗工液]

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー 8部

トリメチロールプロパントリアクリレート

(KAYARAD TMPTA、日本化薬製)

分子量: 296、官能基数: 3 官能、分子量/官能基数 = 99

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー 2部

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(KAYARAD DPCA-60、日本化薬製)

1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10部

(例示化合物 No. 54)

光重合開始剤 1部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン 100部

【0130】

<比較例 15>

実施例 1 の架橋型電荷輸送層を設けず、電荷輸送層の膜厚を 22 μm とした以

外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【0 1 3 1】

以上のように作製した実施例 1 ～ 2 1、比較例 1 ～ 1 5 の電子写真感光体について、外観を目視で観察し、クラック、膜剥がれをの有無を判断した。次に、有機溶剤に対する溶解性試験として、テトラヒドロフラン（以後 T H F と略す）、及びジクロロメタン（以後 M D C と略す）を 1 滴滴下し、自然乾燥後の表面形状の変化を観察した。その結果を表 4 に示す。

【0 1 3 2】

【表 4】

No	架橋型電荷輸送層膜厚 (μm)	表面観察	溶解性試験	
			THF	MDC
実施例1	5.2	良好	不溶性	不溶性
実施例2	1.2	良好	不溶性	不溶性
実施例3	7.8	良好	不溶性	不溶性
実施例4	5.4	良好	不溶性	不溶性
実施例5	1.3	良好	不溶性	不溶性
実施例6	7.6	良好	不溶性	不溶性
実施例7	5.0	良好	不溶性	不溶性
実施例8	9.5	良好	不溶性	不溶性
実施例9	1.8	良好	不溶性	不溶性
実施例10	2.3	良好	不溶性	不溶性
実施例11	5.8	良好	不溶性	不溶性
実施例12	9.7	良好	不溶性	不溶性
実施例13	2.0	良好	僅かに可溶性	僅かに可溶性
実施例14	5.0	良好	僅かに可溶性	僅かに可溶性
実施例15	5.2	良好	不溶性	不溶性
実施例16	5.5	良好	不溶性	不溶性
実施例17	5.5	良好	不溶性	不溶性
実施例18	4.3	良好	僅かに可溶性	僅かに可溶性
実施例19	4.1	良好	不溶性	不溶性
実施例20	2.0	良好	不溶性	不溶性
実施例21	2.2	良好	不溶性	不溶性
比較例1	5.4	良好	僅かに可溶性	僅かに可溶性
比較例2	7.2	クラックが発生した	不溶性	不溶性
比較例3	4.2	硬化不十分で粘着性あり	可溶性	可溶性
比較例4	4.6	良好	不溶性	不溶性
比較例5	5.2	電荷輸送材料の析出による表面のくもりがみられた	可溶性	可溶性
比較例6	0.8	良好	不溶性	不溶性
比較例7	10.5	クラックが発生した	不溶性	不溶性
比較例8	0.7	良好	不溶性	不溶性
比較例9	10.3	膜剥がれが発生した	不溶性	不溶性
比較例10	0.8	良好	可溶性	可溶性
比較例11	0.9	良好	可溶性	可溶性
比較例12	0.8	良好	僅かに可溶性	僅かに可溶性
比較例13	18.0	膜剥がれが発生した	不溶性	不溶性
比較例14	15.0	良好	不溶性	不溶性
比較例15		良好	可溶性	可溶性

【0133】

表4の結果より、実施例1～21で代表される本発明の1～10 μm の架橋型電荷輸送層を有する感光体は形成時において、クラック、膜剥がれが発生せず、外観上良好な感光体が得られた。一方、比較例2の架橋型電荷輸送層成分として2官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を用いた感光体、比較例

7、9、13の架橋電荷輸送層の膜厚が $10\mu\text{m}$ より厚い感光体は、架橋型電荷輸送層形成時においてクラックやまく剥がれが発生した。また、実施例1～21の感光体は有機溶剤に対し僅かに可溶性又は不溶性を示し、架橋密度が高い架橋型電荷輸送層が得られている。この有機溶剤に対する不溶性化は、架橋型電荷輸送層の膜厚が $2\mu\text{m}$ 以上でさらに良好となった。一方、比較例3、5の感光体は架橋型電荷輸送層成分の影響により、また比較例10、11の感光体は架橋型電荷輸送層の膜厚が $1\mu\text{m}$ より薄いことで電荷輸送層成分が架橋型電荷輸送層全体に拡がり、いずれも有機溶剤に対し可溶性となった。

【0134】

次に、実施例1～21、比較例1～15のうち、架橋型電荷輸送層形成時にクラック、膜剥がれが発生した比較例2、7、9、13の感光体、及び架橋型電荷輸送層の硬化反応が進んでいない比較例3の感光体を除き、同様に作製したこれらの感光体を用いて、A4サイズ5万枚の通紙試験を実施した。まず、前記感光体を電子写真装置用プロセスカートリッジに装着し、画像露光光源として655nmの半導体レーザーを用いたリコー製imagio Neo 270改造機にて初期暗部電位を -700V に設定した。その後通紙試験を開始し、初期と5万枚複写後の暗部及び露光部電位測定を行った。また、初期と5万枚複写後の全層膜厚を測定し、その差から摩耗量を算出した。その結果を表5に示す。

【0135】

【表 5-1】

No	形成時架橋型電荷 輸送層膜厚 (μm)	初期電位 (-V)		5万枚複写後の電位 (-V)		初期画像	5万枚複写後の画像	磨耗量 (μm)
		暗部	露光部	暗部	露光部			
実施例1	5.2	700	45	710	70	良好	良好	0.9
実施例2	1.2	700	40	690	55	良好	良好	1.1
実施例3	7.8	700	50	720	90	良好	良好	0.9
実施例4	5.4	700	55	700	80	良好	良好	0.8
実施例5	1.3	700	45	680	55	良好	良好	1.1
実施例6	7.6	700	65	710	100	良好	良好	0.8
実施例7	5.0	700	40	710	65	良好	良好	1.5
実施例8	9.5	700	65	720	90	良好	良好	1.5
実施例9	1.8	700	40	690	50	良好	中間調濃度むらが僅かに発生	1.7~2.2
実施例10	2.3	700	40	680	55	良好	良好	1.8
実施例11	5.8	700	45	700	70	良好	良好	2.2
実施例12	9.7	700	50	710	95	良好	良好	2.2
実施例13	2.0	700	40	670	45	良好	中間調濃度むらが僅かに発生	2.0~2.6
実施例14	5.0	700	40	680	80	良好	良好	2.5
実施例15	5.2	700	40	680	75	良好	良好	1.8
実施例16	5.5	700	35	660	60	良好	良好	2.8
実施例17	5.5	700	70	720	145	良好	画像濃度がやや低い	0.5
実施例18	4.3	700	65	710	110	良好	良好	2.8
実施例19	4.1	700	65	720	105	良好	良好	1.5
実施例20	2.0	700	55	700	85	良好	中間調濃度むらが僅かに発生	1.5~2.5
実施例21	2.2	700	55	720	70	良好	良好	1.8

【0136】

【表5-2】

No	形成時架橋型電荷 輸送層厚 (μm)	初期電位 (-V)		5万枚複写後の電位 (-V)		初期画像	5万枚複写後の画像	摩耗量 (μm)
		暗部	露光部	暗部	露光部			
比較例1	5.4	700	50	680	50	良好	地肌汚れが発生	5.8
比較例4	4.6	700	180	750	330	画像濃度が低い	画像濃度が非常に低い	0.4
比較例5	5.2	700	55	720	160	地肌汚れが発生	地肌汚れ、ライン状汚れが全面に発生、画像濃度が低い	2.5~4.7
比較例6	0.8	700	40	670	55	良好	中間調濃度むらが発生、ライン状汚れが発生	0.8~3.6
比較例8	0.7	700	50	690	55	良好	中間調濃度むらが発生、ライン状汚れが発生	1.2~3.2
比較例10	0.8	700	40	690	55	良好	中間調濃度むらが発生、ライン状汚れが発生	2.0~4.0
比較例11	0.9	700	40	690	50	良好	中間調濃度むらが発生、地肌汚れ、ライン状汚れが発生	3.5~4.5
比較例12	0.8	700		670	55	良好	中間調濃度むらが発生、ライン状汚れが発生	2.5~3.8
比較例14	15.0	700	60			良好	5000枚複写時に隠割がれ発生し試験中止	
比較例15		700	35	660	55	良好	地肌汚れが全面に発生	5.9

【0 1 3 7】

表 5 の通紙試験結果より、実施例 1 ～ 2 1 で示される本発明の $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の架橋型電荷輸送層を有する感光体は耐摩耗性が高く、且つ良好な電気的特性を有し、経時において良好な画像が得られる。さらに、 $2 \mu\text{m}$ 以上の架橋型電荷輸送層を有する感光体はさらに長期間にわたり良好な画像が持続する長寿命な感光体が達成された。一方、比較例 1、5 の架橋型電荷輸送層成分として 2 官能のモノマーや官能基を有しない低分子電荷輸送物質を用いたものは、架橋密度が低いことや硬化反応の不均一性から、耐摩耗性が低く画像劣化が著しい。また、比較例 6 ～ 1 2 の架橋型電荷輸送層の膜厚が $1 \mu\text{m}$ に達しない感光体は摩耗むらが大きく、このため中間調濃度むらやクリーニング不良によるライン状地肌汚れが発生した。比較例 1 4 の電荷輸送層全体を架橋型電荷輸送層に置き換えた感光体は、大きな内部応力から、5 0 0 0 枚の複写時に膜ハガレが発生した。比較例 1 5 の架橋型電荷輸送層を設けず、電荷輸送層に従来の熱可塑性バインダー樹脂を用いた感光体は、本発明の感光体に比べ耐摩耗性が低く、耐久性が劣る。

【0 1 3 8】

したがって、本発明の電荷発生層、電荷輸送層、架橋型電荷輸送層を積層した感光体の架橋型電荷輸送層として、電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成し、さらにその膜厚を $1 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ にすることにより、クラックや膜剥がれが発生せず、且つ耐摩耗性、耐傷性が高い感光体を得られることが判明した。また併せて、本発明の感光体を用いた画像形成プロセス、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジが高性能、高信頼性を有していることが判明した。

【0 1 3 9】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、電荷発生層、電荷輸送層、架橋型電荷輸送層を積層した感光体の架橋型電荷輸送層として、電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化するしたものであって、さら

にその膜厚を $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ にすることにより、クラックや膜剥がれが発生せず、且つ耐摩耗性、耐傷性が高く、合わせて良好な電気特性を有する、高耐久、高性能な感光体が得られる。したがって、この感光体を用いることにより良好な画像を長期にわたり提供できる高性能で且つ信頼性の高い画像形成プロセス、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電子写真感光体の断面図の一例である。

【図 2】

本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 3】

本発明の画像形成装置用プロセスカートリッジの一例を示す概略図である。

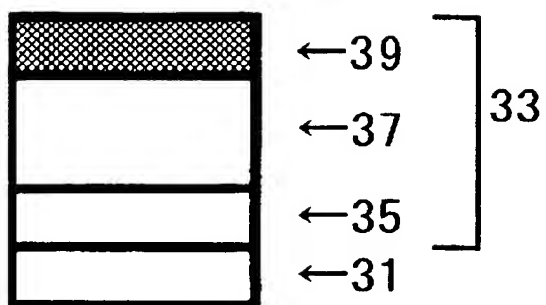
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 4 イレーサ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 レジストローラ
- 9 転写紙
- 10 転写チャージャ
- 11 分離チャージャ
- 12 分離爪
- 13 クリーニング前チャージャ
- 14 ファーブラシ
- 15 クリーニングブレード
- 31 導電性支持体

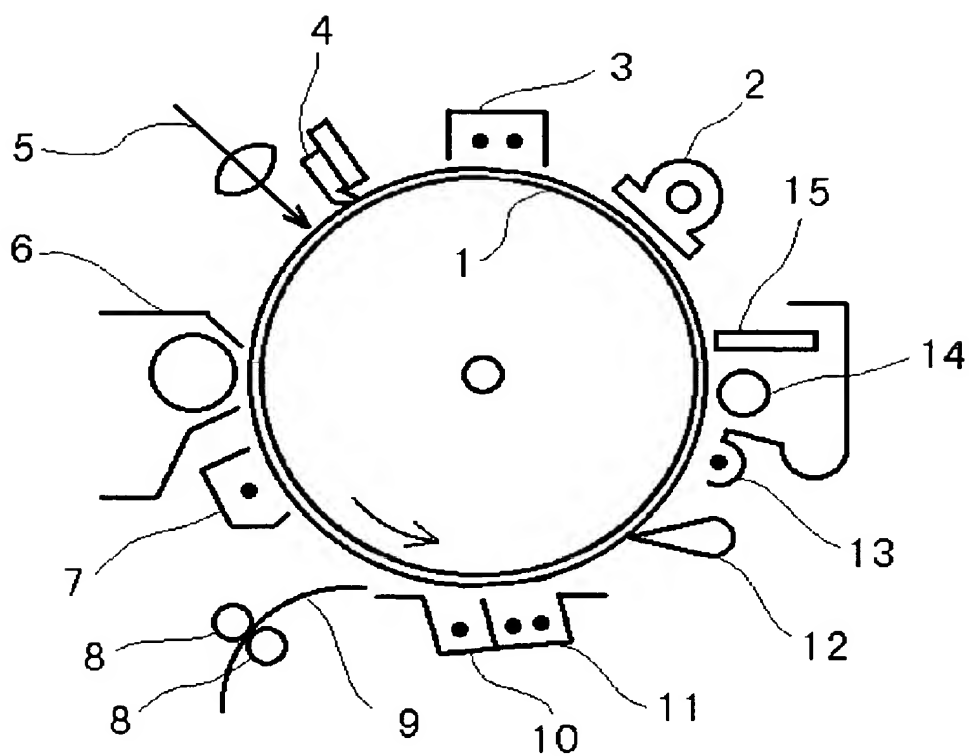
- 3 3 感光層
- 3 5 電荷発生層
- 3 7 電荷輸送層
- 3 9 架橋型電荷輸送層
- 1 0 1 感光ドラム
- 1 0 2 帯電装置
- 1 0 3 露光
- 1 0 4 現像装置
- 1 0 5 転写体
- 1 0 6 転写装置
- 1 0 7 クリーニングブレード

【書類名】 図面

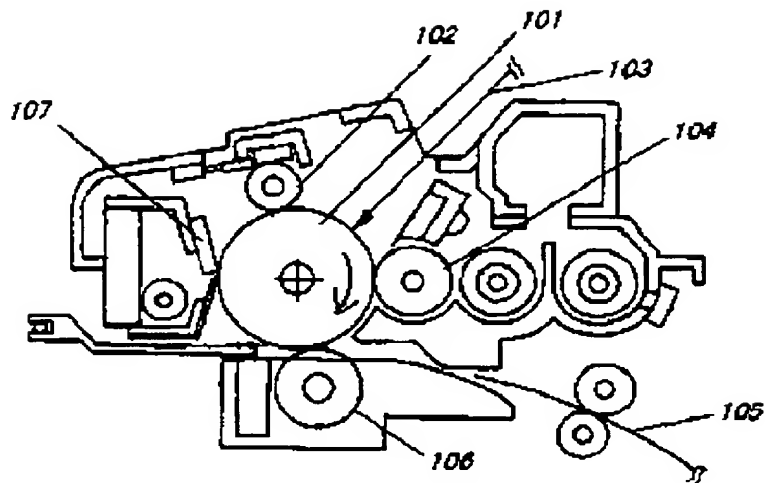
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐傷性が高く、且つ電気的特性が良好であるほか、特に感光層にクラックや膜剥がれが生じにくく、高耐久性、高性能な電子写真感光体を提供すること。また、それらの高耐久性、高性能感光体を使用し、長期間にわたり高画質化を実現した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、該架橋型電荷輸送層の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 7 7 3 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住 所

氏 名

住所変更

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

株式会社リコー